

硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究

覃业宏 唐超 张春小 孟利军 钟建新

Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface

Qin Ye-Hong Tang Chao Zhang Chun-Xiao Meng Li-Jun Zhong Jian-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 016804 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.016804

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016804>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

入射能量对 Au/Au(111) 薄膜生长影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of the effect of incident energy on the growth of Au/Au (111) thin film

物理学报.2014, 63(12): 126801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126801>

纳米 Ni 在 77 K 温度下压缩行为的研究

Compression behavior of nanocrystalline nickel at 77 K

物理学报.2013, 62(14): 147102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147102>

温度对超薄铜膜疲劳性能影响的分子动力学模拟

Temperature dependence of fatigue properties of ultrathin copper films: molecular dynamics simulations

物理学报.2013, 62(10): 107103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.107103>

Be 原子在 Be 基底上的沉积过程研究

Atomistic study of deposition process of Be thin film on Be substrate

物理学报.2012, 61(9): 096801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.096801>

硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究*

覃业宏¹⁾ 唐超^{1)2)†} 张春小¹⁾²⁾ 孟利军¹⁾²⁾ 钟建新¹⁾²⁾

1) (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

2) (微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

(2014年3月31日收到; 2014年9月10日收到修改稿)

本文利用分子动力学的方法和模拟退火技术从原子尺度分析研究了Si (100), Si (111) 和 Si (211) 表面单原子层石墨烯的褶皱形貌及其演化特点. 研究表明, 分别置于Si晶体的三种不同原子表面的石墨烯都展现出原子尺度的褶皱形貌. 石墨烯与Si晶体表面原子的晶格失配是引起石墨烯褶皱的主要原因. 研究发现, Si晶体表面石墨烯的褶皱形貌强烈的依赖于退火温度. 石墨烯的褶皱形貌还将直接影响其在Si晶体表面的吸附稳定性. 这些研究结果有助于人们认识基于Si晶体衬底的石墨烯的结构形貌及其稳定性, 为石墨烯的进一步应用提供理论参考.

关键词: 石墨烯, 褶皱形貌, 分子动力学模拟

PACS: 68.65.Pq, 68.55.J-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.64.016804

1 引言

为了设计制造基于石墨烯(Graphene)的具有优越电子性能的量子器件, 石墨烯通常将置于衬底材料表面. 因此, 衬底材料表面石墨烯的结构形貌及其电、热性质备受人们的关注. 研究表明, 衬底对石墨烯的电子结构及其输运性质具有重要的影响^[1-6]. 同时, 衬底的晶体结构对石墨烯的形貌也产生了重要的影响. Parga等^[7]通过STM的观测发现Ru (0001) 表面的单原子层石墨烯展现出了周期性的褶皱形貌. 近期的很多研究也表明, 在铱(Ir)、铜(Cu)和镍(Ni)等过渡金属衬底表面的石墨烯都不同程度的展现出褶皱形貌^[8-11]. 进一步的研究则表明, 金属衬底表面石墨烯的这种褶皱结构并不同于无衬底支撑的石墨烯所展现出的褶皱形貌, 而主要起因于石墨烯与衬底表面的晶格失配.

石墨烯的这种褶皱行为强烈地影响着它的电子结构和输运性质, 引起了一系列新的物理现象^[12,13].

金属衬底上制备的石墨烯通常需要特殊处理或者需要把制备的石墨烯转移到其他合适的衬底材料上才能进行微纳电子器件的设计和利用. 在衬底的转移过程中通常会不同程度地破坏石墨烯的结构和性质. 因此, 在晶体硅(Si)等半导体衬底材料上直接生长石墨烯并制作成量子器件将为石墨烯的应用提供一条很好的途径. 近年来, 基于Si衬底的石墨烯生长技术及其对Si基石墨烯的电子性质的研究都取得了迅速的发展^[14-16]. 但是, 对于采用Si基衬底的石墨烯薄膜或条带的形貌及其电子输运性质的研究尚未深入. 而如前所述, 衬底结构对石墨烯的形貌及其电子性质将产生重要的影响. 因此, 研究各种半导体基底材料, 特别是Si, SiO₂等基底的晶体结构对石墨烯生长及其形貌的影响, 对于理解和掌握石墨烯生长和形态控制的方法

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11204260, 11304263)、教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT13093)、湖南省自然科学基金(批准号: 14JJ7037)和湘潭大学自然科学研究项目(批准号: 09QDZ08)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tang_chao@xtu.edu.cn

法, 以及基于石墨烯的电子器件的设计制造具有重要的理论参考价值.

2 计算方法

本文利用分子动力学的方法和模拟退火技术从原子尺度分析研究Si晶体表面单原子层石墨烯的褶皱行为及其结构形貌特点. 本文分别针对Si (100), Si (111) 和Si (211) 表面石墨烯的结构形貌及其演化特征进行了分子动力学模拟. 选取包含有768个原子的Si晶体作为衬底结构, 计算晶胞尺寸为 $49.2 \text{ \AA} \times 25.6 \text{ \AA} \times 15.4 \text{ \AA}$, 以Si晶体的[001]方向为Z轴正方向, 在X轴和Y轴方向上采用周期性边界条件. 初始时刻, 完全平整的理想石墨烯结构平置于Si晶体衬底表面, 石墨烯与衬底间距设置为 $2 \text{ \AA}$. 我们通过模拟退火过程获取不同退火温度时Si晶体表面上石墨烯的稳定形貌结构. 首先, 我们对模拟体系进行结构弛豫, 弛豫时间为100 ps; 然后将体系进行模拟高温退火过程, 以获得其稳定的形貌结构, 其退火时间为100 ps, 退火速率约为 10 K/ps . 模拟过程中采用Tersoff多体势描述C-C,

C-Si, Si-Si之间的相互作用. 模拟采用NTV系统; 使用5阶Gear预测矫正算法进行运动方程积分; 应用速度标度方法控制温度; 模拟步长为1 fs; 截断半径为1 nm.

3 计算结果和分析

本文利用标准的模拟高温退火技术采用经典分子动力学方法获得了硅晶体的三种不同表面上单原子层石墨烯的形貌结构. 研究表明, 不同的Si基表面结构导致其上石墨烯的形貌呈现明显不同的褶皱结构. 图1显示了Si (100) 表面石墨烯的结构形貌. 当退火温度为300 K时, Si (100) 表面石墨烯展现出明显的褶皱形貌, 如图1(a)所示. 不过, 这种褶皱形貌没有呈现出较明显的周期性结构. 当退火温度升高时, 石墨烯的褶皱行为不断增强, 褶皱幅度不断增大, 展现出无序的褶皱形貌, 如图1(b), (c), (d)所示.

如前所述, 石墨烯的褶皱形貌很大程度上取决于薄膜与基底表面的原子结构的匹配. 因此, 不同的原子匹配方式将导致石墨烯的不同褶皱形貌.

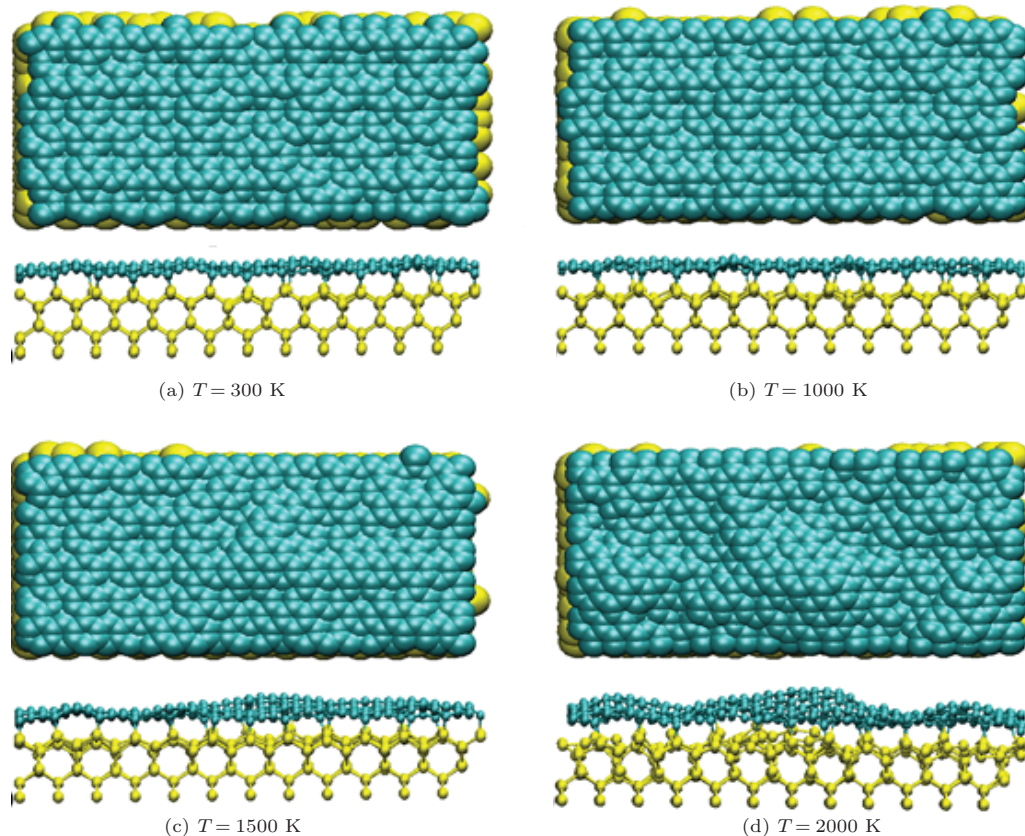


图1 (网刊色彩) 不同退火温度时Si (100) 表面单原子层石墨烯褶皱的原子形貌 (上方为俯视图, 下方为截面剖视图)

图2展示了Si (111)表面石墨烯的形貌结构. 与Si (100)面不同的是, (111)表面的石墨烯在室温下呈现出较明显的周期褶皱结构, 如图2(a)所示. 不

过, Si (111)表面的石墨烯在高温条件下仍然呈现出无序的起伏较大的褶皱形貌, 如图2(b), (c), (d)所示.

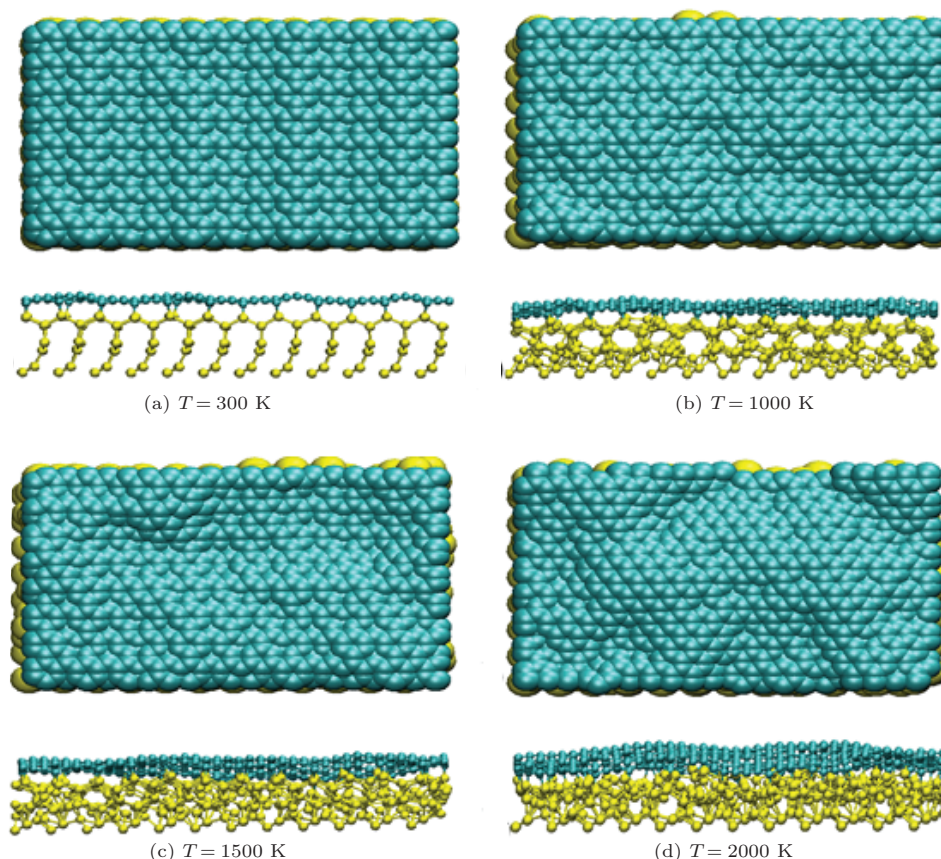


图2 (网刊色彩) 不同退火温度时 Si (111) 表面单原子层石墨烯褶皱的原子形貌 (上方为俯视图, 下方为截面剖视图)

为了进一步理解基底表面原子结构对石墨烯褶皱行为的影响, 我们还展示了 Si (211) 表面石墨烯的结构形貌. Si (211) 终端表面可以视为 (111) 面向 (001) 表面倾斜 19.5° 得到. 它的理想 1×1 原胞中包括一个台阶原子和两个平台原子. 如图3(a)所示, 我们可清晰地看到, Si (211) 表面石墨烯在室温下展现出非常有序的拱状褶皱形貌. 而且, 即使在 1000 K 的退火温度条件下, 这种周期褶皱结构仍然保持得较好, 如图3(b)所示. 这表明石墨烯与 Si (211) 表面匹配得很好, 从而形成了较稳定的原子体系. 不过, 随着温度的进一步升高, Si (211) 表面石墨烯同样呈现出无序的褶皱形貌, 如图3(c)和(d)所示.

如上所述, Si 晶体的不同原子表面上石墨烯展现出不同的褶皱形貌. 这些褶皱形貌的产生主要取决于 Si 基底的表面原子结构与石墨烯原子结构的匹配. 图4分别显示了室温 ($T = 300$ K) 和高温 ($T = 2000$ K) 条件下 Graphene/Si 体系中 Si 终端

表面的原子结构形貌. 在室温条件下, (100) 表面 Si 原子呈现出明显的二聚化趋势, 其终端表面展现出 Si 原子的二聚体结构, 如图4(a)所示. 这种 Si 原子二聚体结构与石墨烯结构之间没有构成很好的晶格匹配, 使得石墨烯结构未能呈现出较清晰的周期褶皱形貌. 然而, 对于 Si (111) 表面, Si 原子呈现出规则的重构结构, 如图4(b)所示, 使得石墨烯与之匹配形成较显著的周期褶皱形貌. 此外, 虽然理想的 Si (211) 表面原子由于具有较多的悬挂键而表现为不稳定结构 (或者说, 在自然界中是不存在的), 但是石墨烯结构的作用致使 Graphene/Si 体系中 Si (211) 表面结构能够较稳定地存在, 并且保持着理想表面所具有的台阶形貌, 如图4(c)所示. 同时, 这种台阶形貌导致了石墨烯呈现出周期性的波浪状褶皱形貌. 不过, 随着温度的升高, Si 晶体表面的原子结构都转变为无序结构, 如图4(d)—(f)所示. 此时 Si 晶体表面的石墨烯也展现出无序的褶皱形貌.

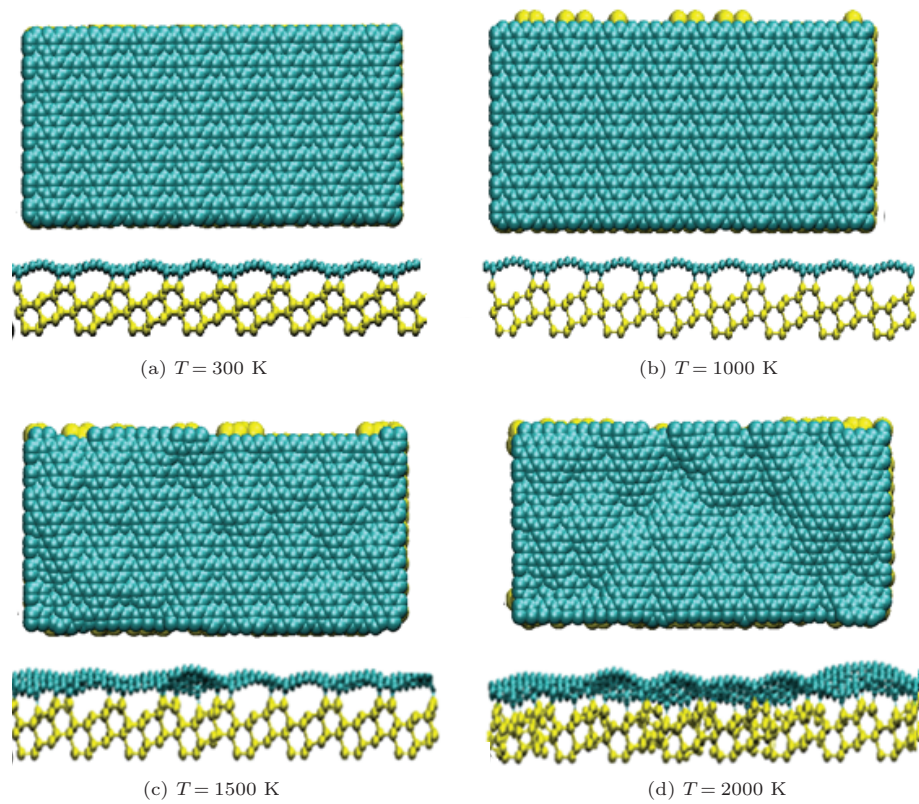


图3 (网刊色彩) 不同退火温度时 Si (211) 表面单原子层石墨烯褶皱的原子形貌 (上方为俯视图, 下方为截面剖视图)

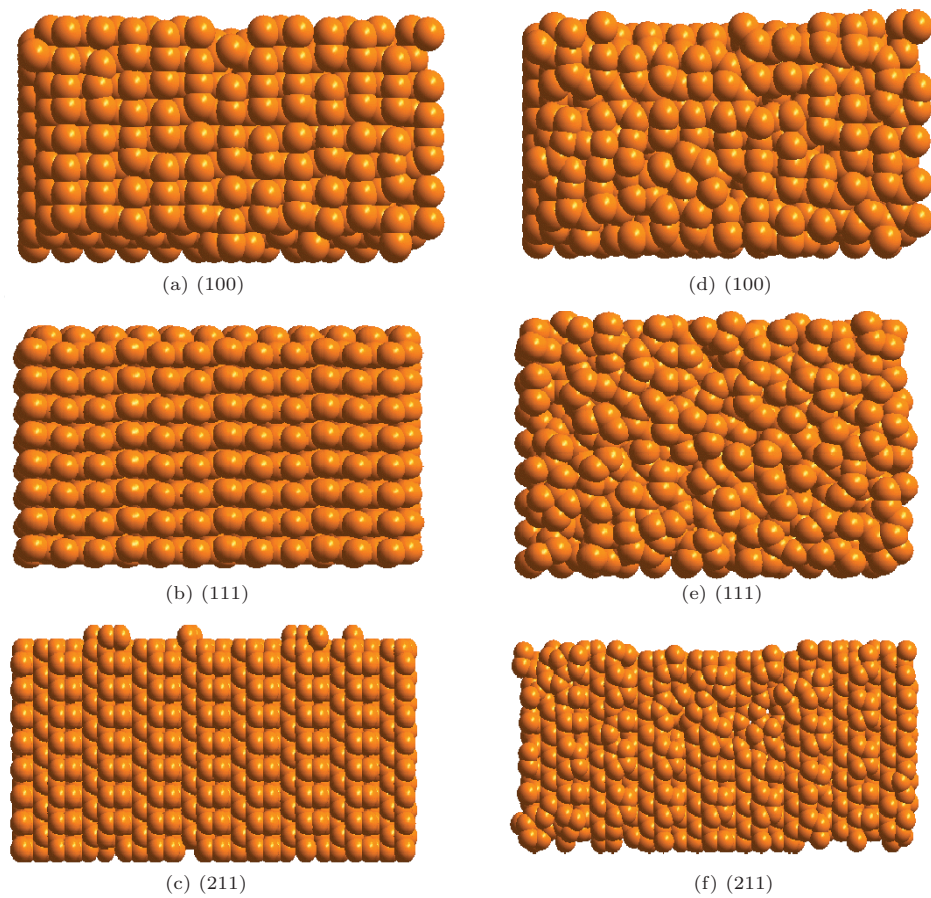


图4 (网刊色彩) (a)—(c) 室温 300 K 条件下 Graphene/Si 体系中 Si 衬底表面的原子结构形貌; (d)—(f) 高温 2000 K 退火条件下 Graphene/Si 体系中 Si 衬底表面的原子结构形貌.

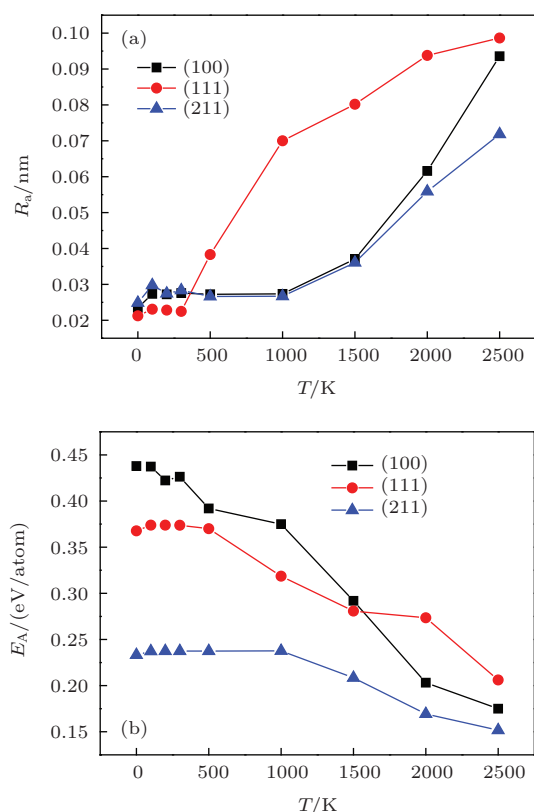


图5 (a) 硅晶体表面石墨烯的粗糙度与退火温度的关系; (b) 石墨烯与Si基底不同表面间的吸附能 E_A 与退火温度的关系.

此外, 本文还通过计算不同退火温度下石墨烯的表面粗糙度 (surface roughness) 研究了不同硅晶体表面石墨烯的褶皱行为与退火温度的关系. 粗糙度可定义如下:

$$R_a = \sum_i \frac{|Z_i - Z_{ave}|}{N}, \quad (1)$$

其中, Z_i 代表表面碳原子的高度, Z_{ave} 表示石墨烯中所有碳原子的平均高度. N 代表石墨烯中包含的原子总数. 图5(a)展示了Si(100), Si(111)和Si(211)表面石墨烯的粗糙度. 研究表明, 硅晶体表面石墨烯的褶皱行为强烈地依赖于退火温度. 这主要是因为硅晶体表面原子的热稳定性较弱, 容易发生表面原子结构的转变. 粗糙度的计算结果表明, 不同Si表面的石墨烯的褶皱都会随着温度的增加而加剧. 然而, 不同Si表面石墨烯的褶皱行为对温度的依赖程度是不一样的. Si(111)表面的石墨烯在500 K以上时褶皱程度会显著增加; 而Si(100)和Si(211)表面石墨烯则在1000 K以上时褶皱程度才显著增加. 这与图1至图3中展示的形貌演化趋势是一致的. 同时, 图5(a)也显示, 在高温时, Si(111)表面的石墨烯褶皱程度要高于Si(100)和Si(211)表面的石墨烯; 而在低温时, 情况则相

反. 我们注意到, 随着温度的升高, 硅晶体表面石墨烯的褶皱行为加剧. 这必将影响Graphene/Si体系的热稳定性. 本文分别计算了单原子层石墨烯与Si(100), Si(111)和Si(211)表面之间的吸附能. 吸附能定义为^[17]

$$E_A = \frac{1}{N}(E_{Si} + E_{graphene} - E), \quad (2)$$

其中, E 为Graphene/Si系统的总能, E_{Si} 为衬底硅的总能, $E_{graphene}$ 为石墨烯的总能, N 为石墨烯的总原子数. 图5(b)展示了吸附能 E_A 与退火温度的依赖关系. 图中显示, 随着温度的升高, 石墨烯与硅晶体各表面之间的吸附能都不断减小. 这说明石墨烯的褶皱行为削弱了其基底表面的吸附能. 褶皱愈剧烈, 吸附能愈小. 不过, 石墨烯与Si晶体的

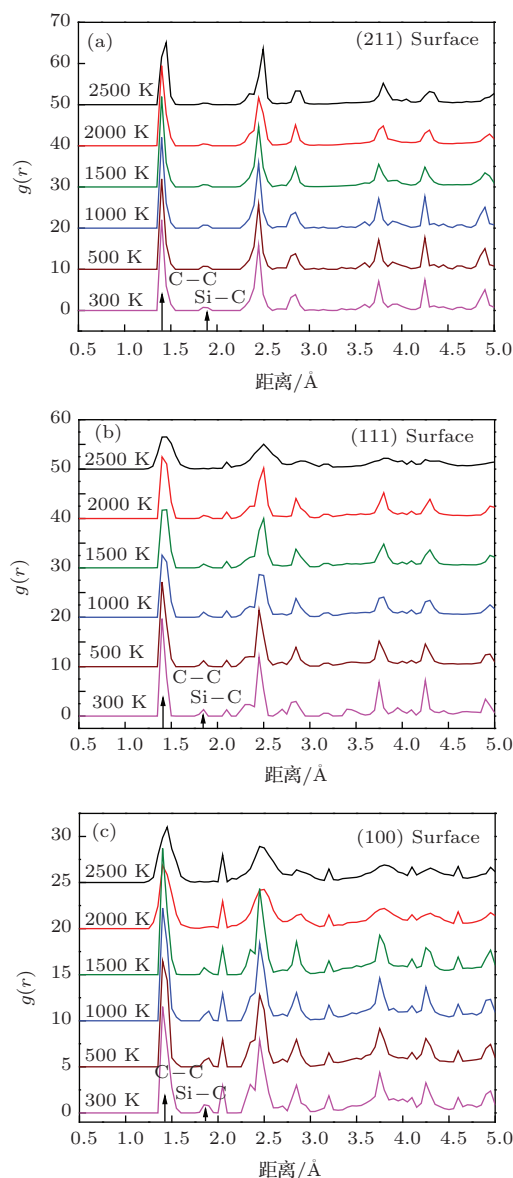


图6 不同退火温度下, Graphene/Si体系的径向分布函数

不同表面间的吸附能差别很大. 石墨烯与 Si (100) 表面之间的吸附能较大, 而与 Si (211) 表面间的吸附能则很小. 我们认为, Si 基底表面原子与石墨烯结构中碳原子的键合情况将直接影响吸附能的大小. 为此, 我们通过计算 Graphene/Si 体系的径向分布函数分别展示了不同退火温度下 Si (100), Si (111) 和 Si (211) 表面原子与石墨烯原子的键合情况. 如图 6 所示, 在室温条件下 ($T = 300$ K), Graphene/Si (100) 体系中展现出较强的 C—Si 键; 而 Graphene/Si (211) 体系中 C—Si 键的分布强度则非常小. 较强的 C—Si 键分布致使石墨烯与基底的相互作用增强, 从而导致吸附能的增加. 图 6 还显示, 对于不同 Si 表面的情况, 随着温度的升高, C—Si 键的分布强度都不断减小, 直至高温条件下完全消失. 另外, 随着退火温度的升高, 石墨烯中 C—C 键分布也逐渐变宽. 这说明硅晶体表面石墨烯的碳碳键合呈现出不均匀性. 这与石墨烯在 SiC 晶体表面的情况类似^[17,18].

4 结 论

本文采用分子动力学方法研究了硅晶体表面石墨烯的褶皱形貌, 从原子尺度展现了半导体衬底上单原子层石墨烯的褶皱行为. 研究表明, 由于 Si 基底表面原子结构的不同致使石墨烯展现出不同的褶皱形貌. 这种褶皱形貌强烈依赖于退火温度. 石墨烯与 Si 基底表面原子的晶格失配是引起石墨烯展现出不同褶皱形貌的重要原因. 石墨烯的褶皱形貌还将直接影响其在 Si 晶体表面的吸附稳定性.

参考文献

- [1] Obradovic B, Kotlyar R, Heinz F, Matagne P, Rakshit T, Giles M D, Stettler M A, Nikonov D E 2006 *Appl.*

- Phys. Lett.* **88** 142102
- [2] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Mildred S D 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954
- [3] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y B, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [4] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W 2006 *Science* **312** 1191
- [5] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [6] Ohta T, Bostwick A, McChesney J L, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206802
- [7] Parga A L V, Calleja F, Borca B, Jr P M C G, Hinarejos J J, Guinea F, Miranda R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 056807
- [8] Johann C, Alpha T. N'D, Carsten B, Thomas M 2008 *Nano Lett.* **8** 565
- [9] Sampsa K. H, Mark P. B, Peter H. J, Ingmar S, Katarina P, Wolfgang M, Jouko L, Peter L, Jani S 2013 *Phys. Rev. B* **88** 201406
- [10] Li XS, Cai WW, An JH, Kim S, Nah J, Yang DX, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee SK, Colombo L, Ruoff RS 2009 *Science* **324** 1312
- [11] Reina A, Jia XT, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [12] A. van Kan J, Bettiol A A, Watt F 2006 *Nano Lett.* **6** 579
- [13] Remeika M, Bezryadin A 2005 *Nanotechnology.* **16** 1172
- [14] Ouerghi A, Kahouli A, Lucot D, Portail M, Travers L, Gierak J, Penuelas, Jegou P, Shukla A, Chassagne T, Zielinski M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 191910
- [15] Suemitsu M, Fukidome H 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 374012
- [16] Kang C Y, Tang J, Li L M, Yan W S, Xu P S, Wei S Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 037302 (in Chinese) [康朝阳, 唐军, 李利民, 闫文盛, 徐彭寿, 韦世强 2012 物理学报 **61** 037302]
- [17] Chao T, Li J M, Li Z S, Kai W Z, Jian X Z 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 113536
- [18] Chao T, Xiao L W, Xin T, Xiang Y P, Li Z S, Jian X Z 2012 *Chin. Phys. B* **61** 066803

Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface^{*}

Qin Ye-Hong¹⁾ Tang Chao^{1)2)†} Zhang Chun-Xiao¹⁾²⁾ Meng Li-Jun¹⁾²⁾ Zhong Jian-Xin¹⁾²⁾

1) (*School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

2) (*Hunan Key Laboratory for Micro-Nano Energy Materials and Devices, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

(Received 31 March 2014; revised manuscript received 10 September 2014)

Abstract

By using the classical molecular dynamics and the simulated annealing techniques, the evolutions of the rippled morphology in single atomic graphenes placed on the Si (100), Si (111) and Si (211) surfaces respectively are performed at an atomic level. Our results show that the monolayer graphene sheets on the different Si surfaces form atomic scale rippled structures. A graphene monolayer prepared on Si surface forms rippled structure due to the relative lattice mismatch between graphene and Si substrate. The rippled morphology of graphene sheet on Si surface is strongly dependent on the annealing temperature. Such ripples will directly affect the adhesion strength between graphene and Si substrate. These findings are useful for understanding the structural morphology and stability of graphene on the semiconductor Si substrate, which will provide an analysis reference for further applications of graphene.

Keywords: graphene, ripples, molecular dynamic simulation

PACS: 68.65.Pq, 68.55.J-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.64.016804

^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204260, 11304263), the Program for Chang jiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT13093), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 14JJ7037), and the Research Foundation of Xiangtan University, China (Grant No. 09QDZ08).

[†] Corresponding author. E-mail: tang_chao@xtu.edu.cn