

## 金刚石晶界辅助石墨烯沉积的成核机理仿真

陈善登 白清顺 窦昱昊 郭万民 王洪飞 杜云龙

### Simulation research on nucleation mechanism of graphene deposition assisted by diamond grain boundary

Chen Shan-Deng Bai Qing-Shun Dou Yu-Hao Guo Wan-Min Wang Hong-Fei Du Yun-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 086103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211981

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211981>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于分子动力学模拟的铜晶面石墨烯沉积生长机理

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

物理学报. 2020, 69(22): 226102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200781>

#### 凹槽铜基底表面与单层石墨烯的相互作用特性研究

Characteristics of interaction between single-layer graphene on copper substrate and groove

物理学报. 2018, 67(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172249>

#### 界面电流介入时石墨烯的载流摩擦行为

Current-carrying friction behavior of graphene with intervention of interfacial current

物理学报. 2021, 70(20): 206802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210892>

#### 氦泡在bcc钨中晶界处成核长大的分子动力学模拟

The nucleation and growth of Helium bubbles at grain boundaries of bcc tungsten: a molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(4): 046103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191069>

#### 石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of characteristic water molecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene

物理学报. 2019, 68(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182307>

#### 石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

# 金刚石晶界辅助石墨烯沉积的成核机理仿真\*

陈善登 白清顺† 窦昱昊 郭万民 王洪飞 杜云龙

(哈尔滨工业大学机电学院, 哈尔滨 150000)

(2021年10月25日收到; 2021年12月22日收到修改稿)

石墨烯在新基材上的生长一直是被关注的焦点, 而在以金刚石多晶体为基底沉积石墨烯的成核机理方面的研究对石墨烯大规模的制备具有重要的现实意义. 本文采用反应性分子动力学仿真技术, 模拟了镍催化双晶金刚石辅助石墨烯沉积生长的过程, 研究了金刚石晶界对石墨烯成核生长过程中动力学行为的影响. 研究表明晶界碳原子可作为补充碳源扩散至镍自由表面, 参与石墨烯的成核生长. 论文探究了温度对碳原子扩散行为的影响, 发现当沉积温度为 1700 K 时, 利于晶界碳原子在镍晶格中扩散, 有效提高石墨烯成核密度; 探究了沉积碳源流量对石墨烯表面质量影响, 发现 1700 K 下采用较低的碳沉积速率  $1 \text{ ps}^{-1}$  有利于获得最佳的石墨烯表面质量. 本文的研究结果不仅为金刚石晶界辅助石墨烯沉积生长提供了有效的理论模型和机理解析, 还揭示了沉积温度和沉积碳源流量对生长石墨烯表面质量的影响规律, 为石墨烯/金刚石多晶体系异质结构在超精密制造和微电子领域的实际应用提供理论基础.

**关键词:** 石墨烯, 金刚石晶界, 沉积生长, 分子动力学

**PACS:** 61.48.Gh, 81.05.ug, 81.15.Gh, 02.70.Ns

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211981

## 1 引言

石墨烯作为新型材料, 具备许多优良本征特性<sup>[1-3]</sup>的同时, 其光、电及摩擦学行为很大程度上取决于其应用基材<sup>[4,5]</sup>. 因此, 石墨烯在新基底上的生长也受到持续关注. 当前, 将石墨烯转移至金刚石多晶体表面形成的石墨烯/多晶金刚石异质结构在超精密机械、微电子等领域已展现出一定优势, 但石墨烯的本征特性会因转移至介电基材后缺陷和界面处的声子散射而明显减弱<sup>[6-9]</sup>. 因此, 为消除对转移流程的需求, 多晶金刚石上石墨烯高质量生长的研究引起了重点关注. Zapol 等<sup>[10]</sup>在密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 理论框架中引入紧束缚近似的半经验式计算方法建立金刚石晶界模型, 对氮、硅和氢掺杂计算出替代能、

优化几何形状和电子结构. 结果表明, 金刚石晶界可导致界面中  $sp^2$  三重配位原子占据约 40%. Ueda 等<sup>[11]</sup>利用沉积铜的催化作用, 在金刚石多晶体上获得了低覆盖率的单层石墨烯. 结果也指出铜催化金刚石生长的石墨烯是自限制性的, 且与金刚石晶面取向无关. Berman 等<sup>[12]</sup>在高温条件下利用镀层镍催化多晶金刚石, 随后刻蚀去除镍, 实现了少量石墨烯在金刚石基底的直接制备, 也难以避免产生褶皱. Kanada 等<sup>[13]</sup>将镍沉积到具有阶梯构型的金刚石结构, 在镍催化作用下得到多层石墨烯. 结果表明在催化初始阶段金刚石表面位错、层错等缺陷可促进碳与镍反应. 这与 Barnard 等<sup>[14]</sup>指出的金刚石表面缺陷和损伤易诱发石墨化发生的观点类似. Tokuda 等<sup>[15]</sup>通过实验证明了在热梯度下跨金刚石凹坑缺陷的局部石墨烯横向生长. Rasuli 等<sup>[16]</sup>则通过分子动力学模拟改变基底温度、碳源流量

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52075129) 和国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金 (批准号: U2030109) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qshbai@hit.edu.cn

研究了化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法在 Ni(100) 晶面石墨烯生长的微观行为, 结果表明单层石墨烯在镍上的生长是与镍的组合沉积机制. Syuhada 等<sup>[17]</sup> 也研究了镍上石墨烯的 CVD 初期生长. 结果表明随着碳原子浓度增大, 镍表面形成碳化镍二聚体. Xu 等<sup>[18]</sup> 使用分子动力学方法模拟了在 Ni(111) 晶面上生长石墨烯的过程, 提出高温会促进碳原子间的连接, 部分石墨烯缺陷容易产生“自愈”现象. 王浪等<sup>[19]</sup> 则改进了 CVD 制备石墨烯的预处理方法, 在铜箔上沉积得到质量较高的石墨烯. 最近的研究表明, 金属催化金刚石多晶体作为唯一碳源所生长的石墨烯, 通常具有晶格缺陷多、畴区尺寸小等缺点. 多种过渡金属已被证明具有催化碳源分解的能力, 但鲜有金属催化金刚石结构生长石墨烯的原子尺度生长机制解析和表面质量影响因素的仿真研究.

本文使用大规模原子分子并行模拟器 (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS) 进行分子动力学仿真. 为提高模拟计算效率, 沉积使用的碳氢化合物采用分解后的碳原子代替. 以镍作为顶部催化物, 双晶金刚石为基底, 研究金刚石晶界对石墨烯成核生长过程中反应性动力学行为的影响, 同时探究温度和沉积碳源流量对所生长石墨烯表面质量的影响规律.

## 2 模拟方法

### 2.1 模拟体系的建立

为深入研究晶界在镍辅助金刚石表面石墨烯沉积生长中的分子动力学行为, 本文利用 LAMMPS 构建了满足高角度扭转晶界所需晶胞尺寸要求的金刚石双晶基底三维模型. 将单晶金刚石 (100) 两部分沿垂直于 (100) 晶面的  $z$  轴进行  $67.4^\circ$  的相对旋转, 形成二维周期性重合位置点阵 ( $\Sigma 13\text{twist}(100)$ ), 通过  $z$  方向每个拓展重复单元实现三维的周期性建模, 获得含高角度扭转晶界的双晶金刚石基底. 双晶金刚石基底仿真模型如图 1 所示.

该基底每层包含 216 个碳原子, 共 11 层, 外形尺寸为  $32.13 \text{ \AA} \times 32.13 \text{ \AA} \times 14.28 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ), 为防止基底在沉积过程中发生运动, 将底部 2 层碳原子固定. 由于本研究不考虑除晶界外其他缺陷的影响, 因此设置沉积生长表面为完整且光滑的双晶金刚石基底表面. 在高于金刚石顶部  $2 \text{ \AA}$

处建立厚度为  $21.12 \text{ \AA}$  的 Ni(111) 原子层作为镀层催化金属层, 沉积碳原子数为 320 个. 仿真体系模型如图 2 所示, 其中红色为金刚石碳原子, 灰色为标记的晶界碳原子, 蓝色为镍原子层, 绿色为沉积碳原子.

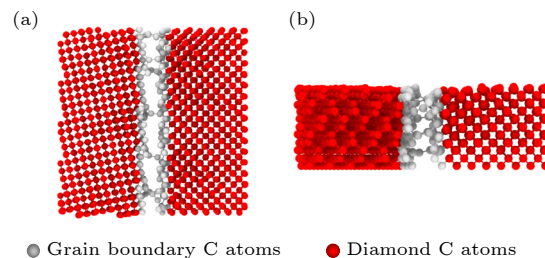


图 1 双晶金刚石基底仿真模型 (a) 俯视图; (b) 正视图  
Fig. 1. Simulation model of bi-crystal diamond substrate: (a) Top view; (b) front view.

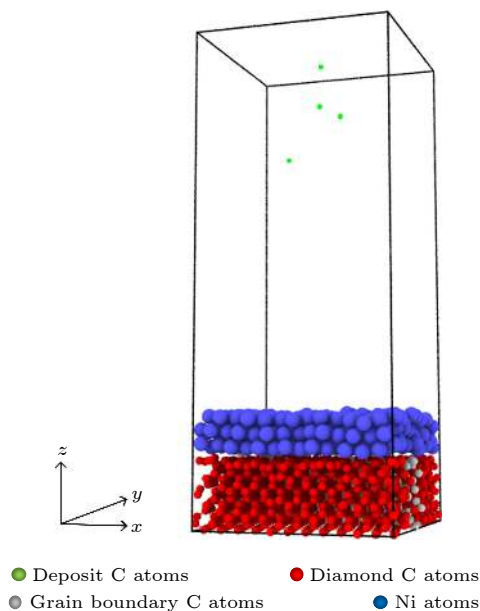


图 2 金刚石晶界辅助石墨烯沉积仿真模型  
Fig. 2. Simulation model of graphene deposition assisted by grain boundary.

本模拟体系  $x, y$  方向施加周期性边界条件,  $z$  方向施加固定边界条件. 首先采用共轭梯度法优化体系结构, 并在 Nose-Hoover 控温机制下对模拟体系进行沉积温度下历时 100 ps 的热平衡弛豫, 以确保得到合理的晶体结构. 弛豫结束后在沉积温度下开始碳原子沉积模拟, 模拟全程在正则系综 (NVT 系综) 下进行, 体系原子的初速度满足 Maxwell-Boltzmann 分布, 并采用基于速度迭代的 Verlet 算法更新原子速度和位置, 以  $0.2 \text{ fs}$  的时间步长对运动方程进行积分, 温度阻尼系数设定为  $0.2 \text{ ps}$ ,

以减小沉积温度误差. 待全部碳原子沉积完成且体系总能量达到稳态后模拟结束.

## 2.2 势函数的选取

原子间相互作用势的选取极大程度上影响分子动力学仿真结果的准确性. 本模拟体系由 Ni 和 C 两种原子组成. 由于晶界碳原子裂解和碳原子沉积过程中涉及碳的三重配位、四重配位等多价态且金属和共价体系共存, 适合采用反应性键序势建模. 因此选择针对 C—Ni 间相互作用的 ReaxFF 反应性势函数<sup>[20]</sup>, 该势函数已通过镍催化金刚石快速高温退火实验得到验证<sup>[12]</sup>, 并与量子力学计算的能量, 过渡态和反应路径等结果高度一致, 已应用于石墨烯在镍不同晶面生长的分子动力学研究, 可准确描述 C—C, C—Ni 和 Ni—Ni 原子间的相互作用<sup>[21–23]</sup>. ReaxFF 反应性力场的基本假设是成对原子  $i$  与  $j$  的键序  $BO'_{ij}$  直接由原子间间距  $r_{ij}$  计算获得, 其函数关系为

$$\begin{aligned} BO'_{ij} &= BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} \\ &= \exp \left[ p_{bo1} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_{\sigma}^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[ p_{bo3} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_{\pi}^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] \\ &\quad + \exp \left[ p_{bo5} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_{\pi\pi}^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

这使得在键序计算过程中 ReaxFF 反应性力场得以区分  $\sigma$  键、 $\pi$  键和  $\pi-\pi$  键对原子间作用的不同贡献. 通过阐释键程和键序关系来描述碳的化学特性, 包括对离子键、金属键和共价键的合成和断裂进行连续性描述, 因此 Reaxff 反应性势函数已应用于镍介导的重构过程与碳纳米管手性关系的研究<sup>[24,25]</sup>, 成功揭示了镍纳米团簇表面上单壁碳纳米管生长机制. 在 ReaxFF 的算法框架中, 体系总能量由不同能量项共同作用, 具体包括与成键、孤对电子、高/低配位补偿、价角、能量损耗、 $C_2$  分子校正、三键校正、扭转角、三体共轭、四体共轭、氢键、范德瓦耳斯作用和库仑作用等相关的能量<sup>[20]</sup>. 体系总能量为

$$\begin{aligned} E_{\text{system}} &= E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} \\ &\quad + E_{C_2} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{conj}} \\ &\quad + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}}. \end{aligned} \quad (2)$$

另外, ReaxFF 反应性力场需通过电负性均衡函数实现电中性环境中原子间的动态电荷转移, 最

大限度地降低静电力影响, 以准确描述化学反应路径和相关障碍. 电负性均衡函数的静电能为<sup>[26]</sup>

$$E(q) = \sum_i \left[ \chi_i q_i + \eta_i q_i^2 + T(r_{ij}) k_c \cdot \frac{q_i q_j}{(r_{ij}^2 + \gamma_{ij}^{-3})^{1/3}} \right], \quad (3)$$

其中,  $E(q)$  为静电能,  $q$  为原子的电荷,  $\chi$  为电负性,  $\eta$  原子硬度,  $T(r)$  为七阶锥型函数,  $k_c$  为介电常数,  $\gamma$  为屏蔽参数. 本文模拟采取每 10 个时间步长进行一次原子电荷更新.

## 3 结果与分析

### 3.1 晶界对镍催化金刚石表面石墨烯沉积成核的影响

根据高温下过渡金属催化金刚石多晶体的实验研究结果, 首先进行体系温度为 1700 K 情况下的镍催化双晶金刚石基底辅助石墨烯沉积生长的分子动力学仿真分析. 结合实际宏观进气量的具体范围和推荐数值, 在仿真中沉积碳源流量采用  $1 \text{ ps}^{-1}$  的碳沉积速率 (carbon deposit rate, CDR) 进行表征, 表示 1 ps 沉积 1 个碳原子.

晶界存在条件下金刚石基底辅助石墨烯沉积生长过程中不同时刻的顶面, 侧面原子分布分别如图 3 和图 4 所示. 其中, 红色为金刚石碳原子, 蓝色为镍原子, 绿色为沉积碳原子, 灰色为标记的晶界碳原子. 研究中重点关注界面间原子的扩散现象以及石墨烯在自由表面的成核过程. 在沉积进行至 80 ps 时, 如图 3(a) 和图 4(a) 所示, 由于碳原子在镍中相对较高的溶解度, 且碳原子从表层进入亚表层的势垒较低, 1700 K 条件下产生的热能足够克服该势垒. 因此模拟初期沉积碳原子优先渗入镍金属亚表层或晶格内部, 而留在镍表层的碳原子以碳单质和  $sp^1$  杂化短碳链的形式存在. 沉积第 170 ps 时, 镍原子开始扩散进入金刚石晶界, 导致晶界处 C—C 键断裂解出少量游离态碳原子在镍晶格内部进行扩散, 如图 4(b) 所示. 同时, 如图 3(b) 中圆环标记所示, 随着碳沉积浓度逐渐增大, 表层碳原子主要以连接点为“Y”字构型的碳链形式存在, 且极少数金刚石晶界碳原子和金刚石顶部晶面裂解的碳原子已扩散至镍自由表面. 在沉积 270 ps 时, 如图 4(c) 圆环标记处所示, 伴随更多镍原子进入晶界, 晶界处 C—C 键进一步断裂, 且金刚石晶界

和顶部晶面碳原子持续扩散. 如图 3(c) 所示, 在顶部由于碳链之间的相互连接和少量金刚石晶界碳原子参与石墨烯成核, 局部已形成少量多元碳环网格. 沉积 380 ps 时, 由于大量镍原子已进入了晶界, 晶界处点阵畸变和能量起伏较大, 为晶界不稳定碳原子裂解提供了足够驱动力<sup>[12]</sup>. 这导致晶界处的结构紊乱和金刚石晶界的快速非晶化, 从而观察到图 4(d) 中圆环标记处白色晶界碳原子明显减少. 如图 3(d) 中圆环标记处所示, 大量晶界碳原子被裂解扩散渗过镍层, 最终作为补充碳原子在镍自由表面参与单层石墨烯成核生长.

分子动力学的瞬间原子位图从原子运动轨迹

的角度展现了晶界对镍催化金刚石表面石墨烯沉积成核的影响. 为了定量分析金刚石基底到石墨烯的结构转变, 引入了径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 和价键角分布函数 (angular distribution function, ADF). RDF 可以提供短程有序和化学键的信息, 峰值对应的原子间距是体系结构中出现次数最多, 出现概率最大的原子间距. 双晶金刚石结构沉积生长石墨烯前后的 RDF, ADF 曲线分别如图 5(a), (b) 所示.

在 RDF 曲线中, 金刚石晶体和石墨烯第一邻近距离的理论值分别为 1.54 Å 和 1.42 Å. 在沉积前, 100 ps 弛豫后体系的 RDF 曲线仅在键距为

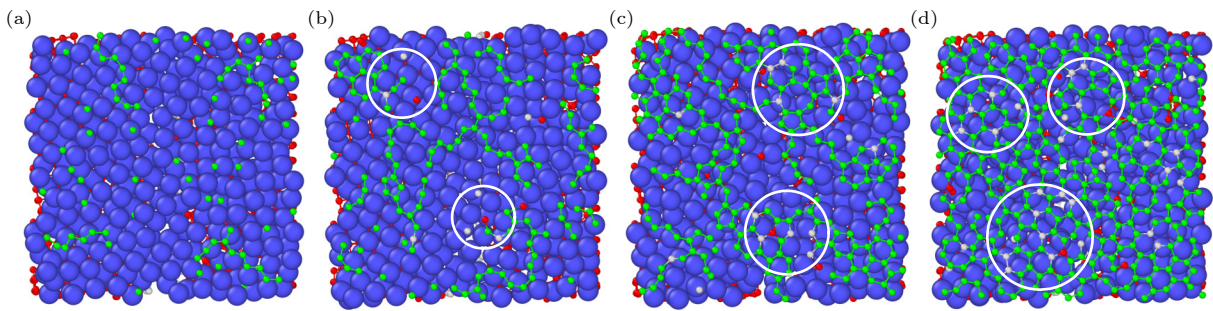


图 3 1700 K 下镍催化双晶金刚石辅助石墨烯沉积生长过程的顶面原子分布 (a) 80 ps; (b) 170 ps; (c) 270 ps; (d) 380 ps

Fig. 3. Top atomic distribution of graphene deposition and growth on bi-crystal diamond assisted by nickel catalyzed at 1700 K: (a) 80 ps; (b) 170 ps; (c) 270 ps; (d) 380 ps.

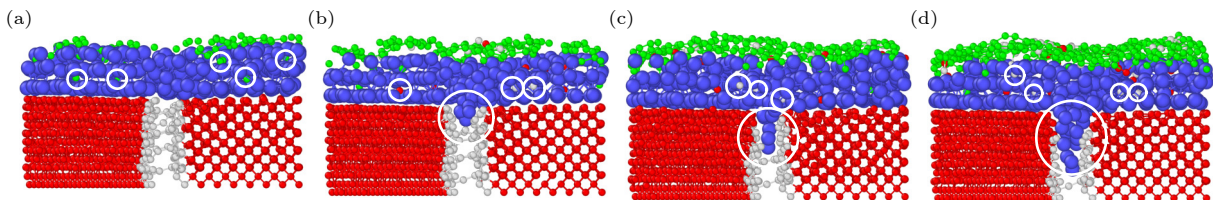


图 4 1700 K 下镍催化双晶金刚石辅助石墨烯沉积生长过程的侧面原子分布 (a) 80 ps; (b) 170 ps; (c) 270 ps; (d) 380 ps

Fig. 4. Lateral atomic distribution of graphene deposition and growth on bi-crystal diamond assisted by nickel catalyzed at 1700 K: (a) 80 ps; (b) 170 ps; (c) 270 ps; (d) 380 ps.

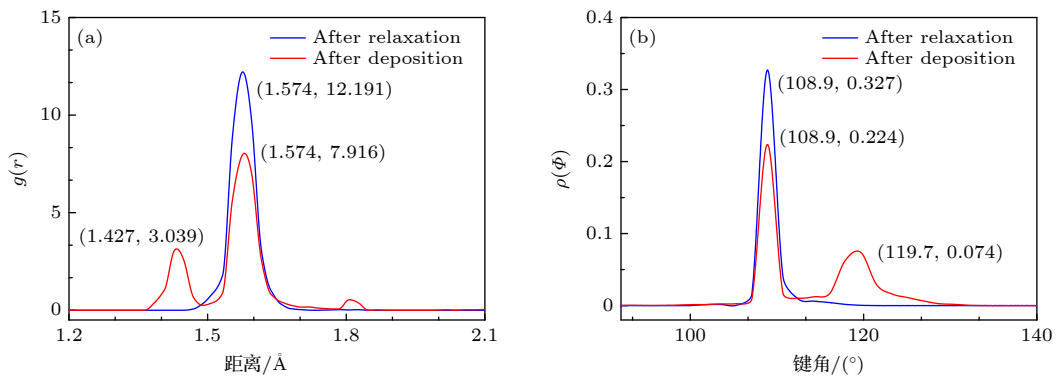


图 5 沉积前后模拟体系的 (a) 径向分布函数, (b) 价键角分布函数

Fig. 5. (a) RDF and (b) ADF of initial and final deposition simulation system.

1.574 Å时出现金刚石第一邻近峰, 该形成位置的键距非常接近理论值. 在沉积完成后, 在键距 1.427 Å处出现了石墨烯特征峰, 同时金刚石特征峰明显降低. 这表明在晶界处金刚石结构确实发生了解离, 裂解出游离态的碳原子, 促进石墨烯成核. 另外, 在约 1.8 Å处出现一个低峰突起, 理解为体系中的 C—Ni 键合作用. 在图 5(b) 中, 金刚石和石墨烯的价键角理论值分别为 109°和 120°. 108.9°键角处的金刚石峰在沉积完成后明显降低, 且在 119.7°键角处出现了石墨烯特征峰. 沉积仿真中 RDF 和 ADF 曲线的分析结果表明, 沉积过程中石墨烯成核生长的同时, 金刚石结构也发生了部分解离. 因此, 晶界对镍催化金刚石辅助石墨烯成核的影响机理表现为: 在镍原子对金刚石晶界的催化作用下, 导致金刚石晶界的快速非晶化, 裂解出游离态碳原子, 并扩散至镍层顶部, 提高了沉积表面的碳原子密度, 最终作为补充碳原子参与石墨烯的沉积成核.

### 3.2 沉积温度对金刚石碳原子扩散的影响

沉积温度是影响碳原子扩散行为关键因素. 为了探究沉积温度对碳原子扩散作用的影响, 本文利用裂解碳原子数表征不同温度裂解碳原子能力, 并通过扩散系数 (diffusion coefficient) 描述裂解碳原子在镍晶格中的扩散迁移能力. 扩散系数是描述体系内指定原子扩散行为的重要参数, 在仿真过程中通过计算原子的均方位移 (mean square displacement, MSD) 得到扩散系数来描述晶界碳原子在镍晶格中的扩散作用. MSD 是原子轨迹随模拟时间的统计平均, 通过 Einstein 方程计算得到扩散系数的计算式为<sup>[27]</sup>

$$D(t) = \frac{1}{6N} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$$

$$= \lim \left( \frac{\text{MSD}}{6t} \right), \quad (4)$$

其中,  $N$  为裂解碳原子数,  $t$  为模拟时间,  $r_i$  代表第  $i$  个碳原子最终的位置向量, “ $\langle \rangle$ ” 表示统计平均. 分别在 1500, 1600, 1700 和 1800 K 的沉积温度条件下进行 4 组独立的沉积模拟. 因此, 晶界和金刚石顶部晶面裂解 C 原子数量结果和扩散系数曲线分别如图 6(a), (b) 所示.

由于高温可提供用以克服断键势垒的热能, 因此晶界裂解的碳原子数随温度的升高而增多; 而金刚石顶部晶面原子因有序排列且热稳定性较好, 裂解出的碳原子数较少且随温度升高并无明显变化. 值得注意的是, 如图 6(a) 所示, 由于 1700 K 时镍中碳溶解度已趋于饱和, 因此当体系温度高于镍熔点 (1726 K) 时, 晶界裂解的碳原子数相比于 1700 K 时并无明显增长. 如图 6(b) 所示, 当体系温度低于镍熔点时, 晶界碳原子扩散系数同样随着温度的上升而增大. 然而当体系温度为 1800 K 时, 镍原子因高温剧烈的热振动导致动能增大, 从而镍晶格结构遭到破坏, 原子排列处于无序的高频运动状态, 从而阻碍碳原子扩散导致晶界碳原子和金刚石顶部碳原子扩散系数均有所降低. 综合考虑不同位置裂解碳原子的全部金刚石碳原子扩散系数曲线, 扩散系数从 1700 K 到 1800 K 也相应下降.

沉积温度为 1500, 1600, 1700, 1800 K 时, 完成生长后的六元环成核数分别为 43, 46, 49, 43. 可以看出: 1700 K 条件下金刚石碳原子扩散系数最大时, 表面六元环数量最多, 石墨烯成核密度最大; 六元环数随沉积温度的变化也验证了前述晶界碳

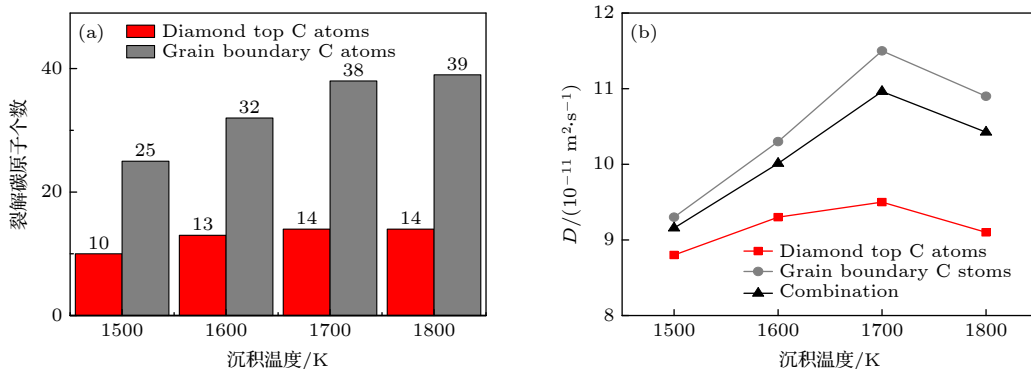


图 6 不同温度下晶界及金刚石顶部晶面裂解的 (a) 碳原子数和 (b) 扩散系数

Fig. 6. (a) The number of carbon atom and (b) diffusion coefficient of grain boundary and top of diamond at various temperatures.

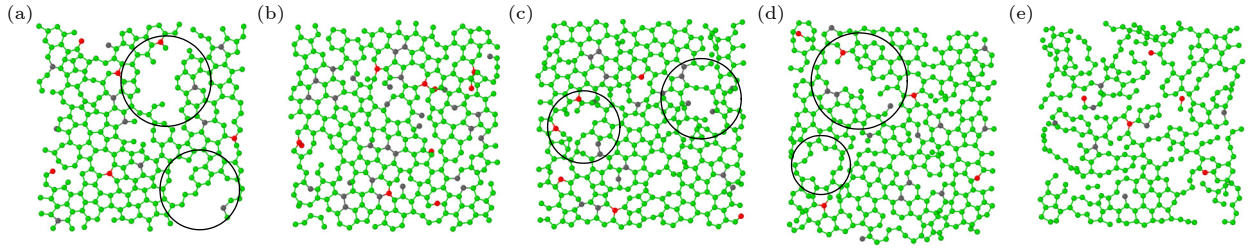


图 7 不同碳沉积速率下石墨烯的顶面生长情况 (a)  $0.5 \text{ ps}^{-1}$ ; (b)  $1.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (c)  $2.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (d)  $3.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (e)  $5.0 \text{ ps}^{-1}$

Fig. 7. Top growth of graphene at various CDR: (a)  $0.5 \text{ ps}^{-1}$ ; (b)  $1.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (c)  $2.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (d)  $3.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (e)  $5.0 \text{ ps}^{-1}$ .

原子扩散行为对石墨烯成核密度的影响机制. 值得注意的是, 1800 K 时基于金刚石碳原子的扩散受阻以及熔融态镍表面形貌发生明显热波动, 从而对石墨烯沉积生长行为产生影响, 导致六元环的成环数下降. 除此之外, 对 1800 K 条件下的成核密度相较于 1700 K 时有所降低的现象进行了基于形成能的分析, 所生长的石墨烯网格的形成能 ( $E_F$ ) 定义为

$$E_F = E_{\text{System}} - N \cdot E_G - E_{\text{Ni}} - E_D, \quad (5)$$

其中,  $E_{\text{System}}$  为模拟体系总能量,  $E_G$  为所构成石墨烯网格结构的单个碳原子能量,  $N$  为构成石墨烯网格的碳原子数,  $E_{\text{Ni}}$  为镍层能量,  $E_D$  为金刚石基层能量. 1700 K 和 1800 K 条件下对应的形成能计算结果分别为 19.32 eV 和 21.58 eV. 由于 1800 K 条件下所生长的石墨烯网格结构具有更高的形成能, 说明当温度为 1800 K 时沉积过程中, 碳原子相对更容易相互连接形成碳链或四元环等不稳定碳结构<sup>[28]</sup>, 从而所形成的碳六元环稳定结构数量相比 1700 K 时少. 综上分析可得出结论: 作为补充碳源参与石墨烯成核的碳原子绝大多数来自于金刚石晶界, 且当沉积温度控制在接近却不高于镍的熔点约 1700 K 条件下, 镍晶格结构维持较好的同时, 晶界碳原子扩散数量趋于最大值, 最有助于金刚石碳原子在镍晶格中的扩散, 有效提高石墨烯成核密度. 沉积温度对金刚石碳原子扩散的影响结果, 也再次揭示并印证了镍催化条件下金刚石晶界辅助石墨烯沉积生长的机理.

### 3.3 碳沉积速率对石墨烯生长行为的影响

碳沉积速率也是影响石墨烯沉积生长行为的关键因素. 结合沉积温度对晶界碳原子扩散作用的研究结果, 本节在沉积温度为 1700 K 的条件下, 研究了碳沉积速率对石墨烯生长过程的影响. 在模拟过程中, 通过改变前后两个碳原子沉积之间的时

间间隔, 进行不同 CDR 值的模拟, 分别为 0.5, 1.0, 2.0, 3.0,  $5.0 \text{ ps}^{-1}$ . 石墨烯顶面, 侧面生长结果分别如图 7 和图 8 所示.

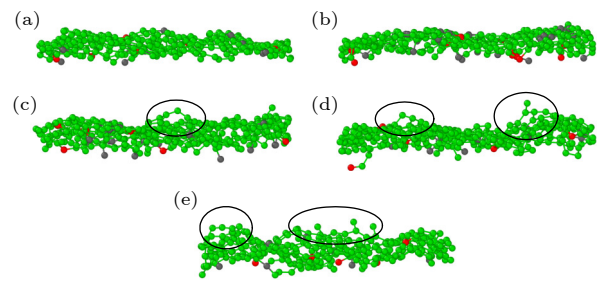


图 8 不同碳沉积速率下石墨烯的侧面生长情况 (a)  $0.5 \text{ ps}^{-1}$ ; (b)  $1.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (c)  $2.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (d)  $3.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (e)  $5.0 \text{ ps}^{-1}$

Fig. 8. Lateral growth of graphene at various CDR: (a)  $0.5 \text{ ps}^{-1}$ ; (b)  $1.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (c)  $2.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (d)  $3.0 \text{ ps}^{-1}$ ; (e)  $5.0 \text{ ps}^{-1}$ .

由于镍层以下扩散金刚石碳原子供应不足以及镍较高的碳溶解度<sup>[16]</sup>, 难以达到多层石墨烯成核密度, 镍自由表面易形成单层石墨烯. 值得注意的是, 对于不同 CDR 值下石墨烯的生长状态发生了明显变化. 如图 7 所示, CDR 值大于  $1 \text{ ps}^{-1}$  时, 随着 CDR 值增大, 石墨烯覆盖率下降, 缺陷环数量增加, 且缺陷尺寸变大. 与此同时, 由于碳原子沉积时间间隔变小, 在镍表面易形成站立式或拱桥式碳链, 如图 8(c)—(e) 所示. 基于强 C—Ni 相互作用, 这些碳多聚体的扩散势垒很大, 极大阻碍碳原子在镍自由表面的迁移<sup>[17]</sup>. 因此如图 7(e) 所示, CDR 为  $5 \text{ ps}^{-1}$  时成核的石墨烯较少, 缺陷几乎占据整个二维网络. 再者, 随着 CDR 增大, 站立式碳链优先吸附沉积碳原子, 导致参与成核的晶界碳原子数和石墨烯成核密度都有所降低. 更值得注意的是, 如图 7(a) 所示, 当 CDR 为  $0.5 \text{ ps}^{-1}$  时, 石墨烯成核密度也发生了明显降低. 结合石墨烯成核过程部分的分析, 由于碳沉积时间间隔过长, 导致模拟初期沉积碳原子在形成碳链前进入了镍晶格内部, 从而石墨烯覆盖率有所降低. 因此, CDR 取值为

1 时有利于更多晶界碳原子参与石墨烯成核, 从而获得较高的石墨烯表面覆盖率。

随着 CDR 变化, 石墨烯侧面生长情况也有明显变化. 为进一步分析不同碳沉积速率对石墨烯侧面生长情况的影响规律, 进行了 CDR 分别为 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 ps<sup>-1</sup> 的模拟, 并引入均方根粗糙度 (root mean square, RMS), 用  $R_s$  表示, 以研究不同 CDR 值和生长石墨烯表面平整度的关系.  $R_s$  计算式为

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

其中,  $n$  为形成的二维网格中碳原子数,  $z_i$  为第  $i$  个碳原子向量坐标的  $z$  值,  $\bar{z}$  表示所有碳原子  $z$  坐标的平均值. RMS 值越大, 石墨烯表面粗糙度越高, 表面质量越差. 不同 CDR 值条件下的 RMS 随模拟时间的变化趋势如图 9 所示.

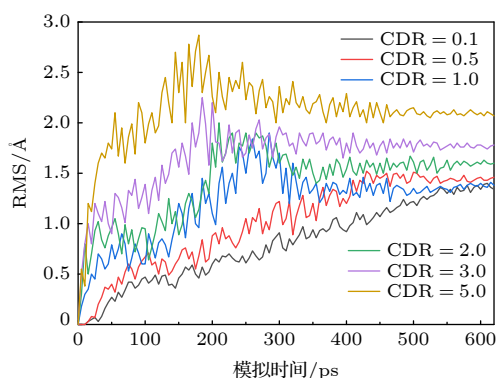


图 9 不同碳沉积速率生长石墨烯的 RMS 变化情况

Fig. 9. The change of graphene RMS with time at different CDR.

在 1700 K 条件下随着碳原子的沉积和来自金刚石碳源的补充及热波动, 石墨烯表面粗糙度前期呈现上升趋势. 在仿真进行约 620 ps 后, 6 组体系的总能量均达到稳态, RMS 值也均趋于稳定. 从 RMS 稳定后的表面 RMS 值观察到, 当 CDR 值大于 1.0 ps<sup>-1</sup> 时, 随 CDR 减小石墨烯表面粗糙度逐渐降低. 当 CDR 值不大于 1.0 ps<sup>-1</sup> (0.1, 0.5, 1.0 ps<sup>-1</sup>) 时, 由温度和析碳所造成的镍表面形貌的波动成为影响石墨烯表面粗糙度的主因, 而过小的 CDR 值对石墨烯表面粗糙度不会造成明显影响<sup>[21]</sup>. 从而对应的 RMS 值十分接近, 其差值仅在 0.1 Å 以内, 可忽略不计. 因此, 在镍催化金刚石晶界辅助石墨烯沉积生长过程中, 若采用小于 1.0 ps<sup>-1</sup> 的碳沉积

速率虽然可获得较好的石墨烯表面平整度, 但会降低石墨烯表面覆盖率; 大于 1.0 ps<sup>-1</sup> 的碳沉积速率则会从石墨烯覆盖率和表面平整度两方面降低石墨烯表面质量; 采用 CDR = 1.0 ps<sup>-1</sup> 的低碳沉积速率最有利于获得最佳的石墨烯表面质量. 在其他化学气相沉积的实验与模拟中<sup>[29–31]</sup> 也得出类似结论, 在 0.5–3.0 ps<sup>-1</sup> 范围内的 CDR 值有助于高质量单层石墨烯的合成, 说明了本文研究结果的合理性.

## 4 结 论

镍催化金刚石晶界辅助石墨烯沉积生长的反应性分子动力学仿真结果, 对以金刚石多晶体为基底制备石墨烯生产实践具有重要的指导意义. 镍催化金刚石晶界辅助石墨烯沉积生长机理表现为, 镍原子对金刚石晶界的催化作用导致的晶界快速非晶化, 裂解出游离态碳原子扩散至自由表面, 作为补充碳源参与沉积石墨烯的成核. 根据本文仿真结果, 在不高于催化金属镍熔点的条件下, 提高沉积温度可以促进金刚石晶界碳原子在镍晶格中的扩散, 从而提高表面石墨烯成核密度. 与此同时, 在最佳扩散温度 1700 K 条件下应对沉积碳源进气量予以控制, 碳沉积速率选择在 1 ps<sup>-1</sup> 左右有利于在镀层镍的催化作用下双晶金刚石上生长成核密度和表面平整度较高的高质量石墨烯.

## 参考文献

- [1] He X, Bai Q, Shen R 2018 *Carbon* **130** 672
- [2] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [3] Zhu L, Wang J, Zhang T, Ma L, Lim C W, Ding F, Zeng X C 2010 *Nano Lett.* **10** 494
- [4] Paolicelli G, Tripathi M, Corradini V, Candini A, Valeri S 2015 *Nanotechnology* **26** 055703
- [5] Peng Y, Zeng X, Liu L, Cao X, Zou K, Chen R 2017 *Carbon* **124** 541
- [6] Egberts P, Han G H, Liu X Z, Johnson A T C, Carpick R W 2014 *ACS Nano* **8** 5010
- [7] Freitag M 2010 *Phys. Status Solidi B* **247** 2895
- [8] He L, Wang J, Hou K, Yang S 2019 *Appl. Surf. Sci.* **475** 389
- [9] Lui C H, Liu L, Mak K F, Flynn G W, Heinz T F 2009 *Nature* **462** 339
- [10] Zapol P, Sternberg M, Curtiss L A, Frauenheim T, Gruen D M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045403
- [11] Ueda K, Aichi S, Asano H 2016 *Diam. Relat. Mater.* **63** 148
- [12] Berman D, Deshmukh S A, Narayanan B, Sankaranarayanan S K R S, Yan Z, Balandin A A, Zinovev A, Rosenmann D, Sumant A V 2016 *Nat. Commun.* **7** 12099
- [13] Kanada S, Nagai M, Ito S, Matsumoto T, Ogura M, Takeuchi

- D, Yamasaki S, Inokuma T, Tokuda N 2017 *Diam. Relat. Mater.* **75** 105
- [14] Barnard A S, Sternberg M 2008 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5** 2089
- [15] Tokuda N, Makino T, Inokuma T, Yamasaki S, Inokuma T 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 090107
- [16] Rasuli R, Mostafavi K, Davoodi J 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 185503
- [17] Syuhada I, Rosikhin A, Fikri A, Noor F A, Winata T 2016 *API Conf. Proc.* **1710** 185503
- [18] Xu Z, Yan T, Liu G, Qiao G, Ding F 2015 *Nanoscale* **8** 921
- [19] 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]
- [20] Mueller J E, Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [21] L Meng, Q Sun, J Wang, F Ding 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 6097
- [22] Neyts E C, Van Duin A C T, Bogaerts A 2013 *Nanoscale* **5** 7250
- [23] Mueller J E, Van Duin A C T, Goddard W A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 4939
- [24] Neyts E C, Van Duin A C T, Bogaerts A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17225
- [25] Neyts E C, Shibuta Y, van Duin A C T, Bogaerts A 2010 *ACS Nano* **4** 6665
- [26] Van Duin A C T, Strachan A, Stewman S, Zhang Q S, Xu X, Goddard W A 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 3803
- [27] Tao C G, Feng H J, Zhou J, Lue L H, Lu X H 2009 *Acta Phys-Chim. Sin.* **25** 1373
- [28] Gao J, Yuan Q, Hu H, Zhao J, Ding F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 16795
- [29] Wang L, Zhang X, Chan H L W, Yan F, Ding F 2013 *J. AM. Chem. Soc.* **135** 4476
- [30] Reina A, Jia X, Ho J, Neizich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2008 *Nano Lett.* **9** 30
- [31] Page A J, Ohta Y, Okamoto Y, Irle S, Morokuma K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 20198

# Simulation research on nucleation mechanism of graphene deposition assisted by diamond grain boundary\*

Chen Shan-Deng   Bai Qing-Shun<sup>†</sup>   Dou Yu-Hao   Guo Wan-Min  
Wang Hong-Fei   Du Yun-Long

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

( Received 25 October 2021; revised manuscript received 22 December 2021 )

## Abstract

The growth of high-quality graphene is always a focused issue in the field of two-dimensional materials, and the growth of graphene on brand new substrates has received considerable attention from scholars especially. The research on the nucleation mechanism of graphene deposited on a polycrystalline diamond substrate is of significance in the large-scale preparation of graphene in practice. Here in this work, the direct growth without transfer process of graphene on a diamond substrate is used to obtain the high-quality graphene. The reactive molecular dynamics simulation technology is adopted to imitate the process of graphene deposition and growth on bi-crystal diamond assisted by nickel catalyzed at an atomic level. The effect of the bi-crystal diamond grain boundary on the dynamic behavior of graphene nucleation and growth process is studied. The results demonstrate that the grain boundary carbon atoms can be used as a supplementary carbon source to diffuse into the nickel free surface and participate in the nucleation and growth of graphene. Furthermore, the effect of temperature on the diffusion behavior of carbon atoms is explored, finding that high temperature facilitates the dissociation of atoms in the grain boundary. When the deposition temperature equals 1700 K, it is most conducive to the diffusion of grain boundary carbon atoms in the nickel lattice, which effectively enhances the nucleation density of graphene. Besides, the effect of the deposition carbon source flow rate on the surface quality of graphene is explored, finding that the high-quality graphene surface can be obtained by adopting a lower carbon deposit rate of  $1 \text{ ps}^{-1}$  at 1700 K. In brief, the research results obtained not only provide an effective theoretical model and analysis of the mechanism for diamond grain boundary assisted graphene deposition and growth, but also reveal the regular pattern of influence of deposition temperature and deposition carbon source flow rate on the surface quality of synthesized graphene. The present study can lay a theoretical foundation for the fabrication and application of new functional graphene-polycrystalline diamond heterostructures in the fields of ultra-precision manufacturing and microelectronics.

**Keywords:** graphene, diamond grain boundary, deposition and growth, molecular dynamics

**PACS:** 61.48.Gh, 81.05.ug, 81.15.Gh, 02.70.Ns

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211981

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52075129) and the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U2030109).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [qshbai@hit.edu.cn](mailto:qshbai@hit.edu.cn)