

硬质合金表面镍过渡层对碳原子沉积与石墨烯生长影响的分子动力学模拟*

余欣秀¹⁾ 李多生^{1)†} 叶寅¹⁾ 朗文昌²⁾

刘俊红²⁾ 陈劲松^{3)‡} 于爽爽¹⁾

1) (南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2) (苏州艾钛科纳米科技有限公司, 苏州 215163)

3) (安徽财经大学管理科学与工程学院, 蚌埠 233000)

(2024年8月23日收到; 2024年10月26日收到修改稿)

石墨烯具有优异的力学性能, 是一种较佳的硬质合金刀具涂层材料. 本文采用分子动力学, 以硬质合金(WC-Co)为基底, 并以Ni为过渡层, 建立沉积石墨烯涂层模型, 模拟Ni, C原子连续沉积和高温退火过程, 研究沉积温度和入射能量对石墨烯涂层生长的影响, 探究石墨烯沉积过程. 模拟结果发现, 当沉积温度为1100 K时, 石墨烯的覆盖率较高, 结构平整. 较高的沉积温度有助于提供足够的动能使碳原子来克服成核的势能障碍, 减少石墨烯生长缺陷. 温度过高导致碳原子不断在优先沉积的碳环处堆积形成多层网状结构和无序结构, 形成的石墨烯涂层覆盖率低. 入射能量的增大有助于减少石墨烯中的空位缺陷; 但入射能量过高, C-C的吸附作用较之C-Ni的吸附作用更强, 导致涂层连续性较差. 入射能量为1 eV时, 涂层表面粗糙度较低, 生长出较多的单层状石墨烯. 1100 K退火时, 碳膜在Ni过渡层同时存在溶解-成核过程, Ni过渡层催化消除了部分石墨烯缺陷, 六元碳环数量增多, 适宜的高温退火有利于缺陷碳环的修复重构和碳链的重排成环, 提高了石墨烯质量. 因此, 当沉积温度1100 K、入射能量1 eV时, 石墨烯沉积完后并退火, 可生长出较高质量的石墨烯涂层.

关键词: 分子动力学, 石墨烯, 物理气相沉积, 镍过渡层, 高温退火

PACS: 87.10.Tf, 61.48.Gh, 81.15.-z, 82.45.Jn, 61.72.Cc

DOI: 10.7498/aps.73.20241170

CSTR: 32037.14.aps.73.20241170

1 引言

硬质合金具有高硬度、高耐磨性、良好的强度等特点, 在刀具材料中得到了广泛的应用^[1]. 但面对精度高、难加工、切削硬度更高的材料时, 硬质合金刀具的应用受到了相应的限制. 涂层是保护基

底材料、提高性能、增强加工精度的有效方法^[2], 已被广泛运用在刀具的表面, 因此, 寻找高性能涂层以提高刀具寿命和精度至关重要. 目前刀具涂层的制备主要有物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD)^[3,4] 和化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)^[5,6]. CVD沉积温度一般在1000—2000 °C之间, 高温容易引起刀具材料的变形和组

* 国家自然科学基金 (批准号: 51562027, 12062016)、江西省重点研发计划重点项目 (批准号: 20201BBE51001) 和江苏省重点研发计划 (产业前瞻与关键核心技术) (批准号: BE2021055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duosheng.li@nchu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cjslaser@126.com

织上的变化,使得刀具抗弯强度降低,刃口脆性增大,刀具崩刃的风险显著增加等^[7],而PVD沉积温度较低,能制备出纯度高、结构致密的薄膜,PVD涂层已成为时下关注的热点^[8-11].

目前,硬质合金刀具涂层种类日趋复杂化和多样化,从单一的化合物涂层朝着多元复杂化合物涂层发展,涂层层数也从几层到十几层发展.但其涂层的粘附强度和表面粗糙度是导致刀具摩擦磨损的关键.石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道排列而成的呈蜂窝状结构的二维纳米材料^[12,13],其具有许多优异的性能,如高杨氏模量、高电子迁移率、比表面积大等^[14-16].相比于传统硬质合金刀具涂层,石墨烯涂层具有绿色润滑、耐磨损和强适应性,可降低摩擦损耗;具有很强的C—C共价键,可增强硬度和抗变形能力;具有较弱的范德瓦耳斯力,可产生剪切滑动;具有很大的比表面积,可防止直接摩擦接触^[17,18].Fan等^[19]通过实验证明了在硬质合金基底上原位自适应生长石墨烯涂层的固溶和竞争反应策略,揭示了NiCo-WC基底与石墨烯涂层之间的界面相互作用及其摩擦行为.

但石墨烯与硬质合金的匹配度差,薄膜的残余应力大,容易造成涂层的脱落.Ni与硬质合金的晶格适配度大,化学性能稳定,具有一定的抗氧化性^[20].以Ni作为过渡层,可有效降低层与层之间的内应力,使涂层和基体间的界面结合力得到显著提高,且Ni作为催化金属能催化石墨烯大面积、高质量的生长在文献^[21-25]中已有报道.Orofeo^[22]等通过沉积非晶碳,随后退火非晶碳,可以在Co或Ni等具有高溶解度的金属上生长大面积、均匀的单层石墨烯薄膜,并发现薄膜的均匀性与冷却速率无关.Li等^[26]采用实验与分子动力学模拟相结合的方式,研究石墨烯结构和C原子的扩散行为随冷却速率的变化,揭示了冷却过程中非晶碳向石墨烯转变的过程.

分子动力学(molecular dynamics, MD)有助于在微观尺度理解材料的复杂现象与机制,具有降低材料研究及制备成本,缩短周期等优点,为实验研究提供优化参数和理论支持^[27].Kato等^[28]采用分子动力学方法研究了等温退火过程中多晶铜薄膜在硅、钛、钨和钨基底上的生长过程,重点研究基底与铜之间的粘附强度对薄膜结晶度和取向次序的影响.发现对于Cu(111)薄膜而言,Ru衬底最适合实现良好的结晶度和取向有序性.丁业章

等^[29]对碳原子在硬质合金(WC-Co)表面的自组装及石墨烯生长过程进行了分子动力学模拟.Backholm等^[30]采用三维分子动力学模拟,研究在不同入射角度下,基底旋转和不旋转,对薄膜表面粗糙度的走势影响较小.

本文利用分子动力学,以硬质合金为基体,采用PVD法制备石墨烯的沉积形膜过程,模拟探究沉积温度和入射能量对石墨烯沉积质量的影响,揭示石墨烯在Ni表面的生长过程,阐述过渡金属Ni对石墨烯的催化机理,为石墨烯制备实验研究提供理论参考.

2 模型的建立和势函数的选择

利用大规模原子/分子并行计算模拟器(large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS)构建硬质合金基底模型,如图1所示.选用多种势函数相结合的方式,不间断地模拟了两段沉积过程.模拟Ni原子在硬质合金上的物理气相沉积过程,如图1(a)所示;随后以Ni/硬质合金为衬底,模拟C原子在过渡层Ni表面的沉积过程,图1(b)所示.创建尺寸为 $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 24 \text{ \AA}$ 的硬质合金(WC-Co)模型,在模型尺寸较小的原子尺度下,截取WC和Co两个相的交界处进行模拟,选用空间群为 $P\bar{6}/m2$ 的WC(10 $\bar{1}0$)晶面和空间群为 $P6_3/mmc$ 的Co(0001)晶面作为沉积面,该晶面具有适普性^[31].为在模拟中实现类似于无限延伸的表面效果,模型在X和Y方向上应用周

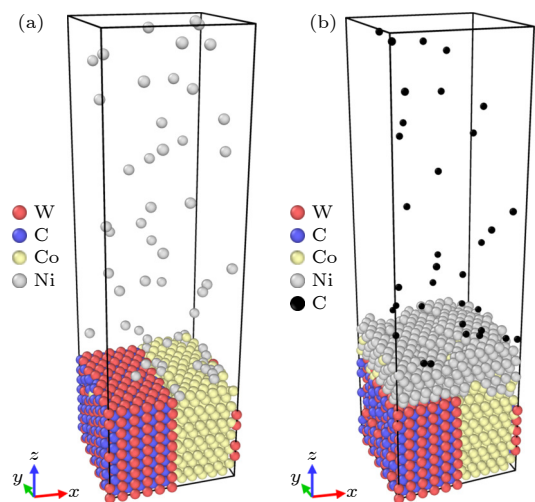


图1 硬质合金表面沉积模型 (a) Ni原子; (b) C原子
Fig. 1. Carbide surface deposition model: (a) Ni atoms; (b) C atoms.

期性边界条件, 在 Z 方向上, 采用固定边界条件. 为了确保在整个模拟过程中, 基底本身不会因为模拟中力的作用而发生位移, 固定 Z 方向底层 3 Å 的原子. 采用速度 (Verlet) 算法进行数值积分, 系统温度控制采用正则系综 (NVT), 设置基础参数步长为 0.001 ps.

势函数的选择对 MD 模拟的效果起着至关重要的作用. WC 中 W-W, W-C, C-C 的相互作用选择 Juslin 等^[32] 开发的 W-C-H 系统分析键序 (analytical bond order potential, ABOP); Co-Co, Ni-Ni, Co-Ni 的相互作用选用 Béland 等^[33] 提出的嵌入原子模型势 (embedded atom method, EAM); WC-Co 的相互作用由 Morse 势^[34] 描述, 具体参数取自文献^[35], 表 1 为其具体参数; 沉积碳原子 (C-C) 之间的相互作用选择 Stuart 等^[36] 提出的 Airebo 势; WC-Ni 之间的相互作用采用 L-J (Lennard-Jones) 势^[37]; 生成石墨烯的碳原子与体系原子 (W-C, C-C, Co-C, Ni-C) 的相互作用也均采用 L-J 势^[37] 以提高沉积效率与沉积质量, 不同原子间的作用参数通过 Lorentz-Berthelot^[38] 混合规则确定. 表 2 所示为过渡层 Ni 与 WC、沉积碳原子与过渡层 Ni 和基底硬质合金各元素之间的 L-J 参数.

表 1 WC 与 Co 原子之间的 Morse 势函数参数^[35]
Table 1. Parameters of Morse potential function between WC and Co atoms^[35].

Atom pair	D_e/eV	$\alpha/\text{\AA}^{-1}$	$r_0/\text{\AA}$
W-Co	0.098	25.14	0.0872
C-Co	0.1114	19.725	0.1743

表 2 WC 与过渡层 Ni、过渡层 Ni 和基底硬质合金各元素及沉积碳原子之间的 L-J 参数
Table 2. L-J parameters between WC and transition layer Ni, transition layer Ni and base carbide and each element of deposited carbon atoms.

Atom pair	ϵ/eV	$\sigma/\text{\AA}$
W-Ni	0.07449	2.4180
C-Ni	0.0487	2.9645
W-C	0.0073	3.1411
C-C	0.0050	3.8510
Co-C	0.0017	3.3257
Ni-C	0.0487	2.9645

在基体上沉积 800 个 Ni 原子作为过渡层, 再沉积 300 个 C 原子以生成石墨烯. 合适的 Ni 沉积参数, 有助于生成比较致密、平整的连续 Ni 薄膜^[39].

在本次模拟中, 固定 Ni 原子的沉积参数, 优化后的参数为: 沉积温度 700 K, 入射能量 6 eV, 沉积时间 140 ps. Ni 层沉积完后存在一定的粗糙度和表面缺陷, 但后续沉积时, 在较高的温度下 Ni 表面会产生热波动, 故 Ni 表面缺陷对 C 原子沉积质量的影响并未考虑. 其次, 分别模拟碳原子在不同沉积温度下 (600, 900, 1100, 1400 K) 和不同的入射能量下 (0.1, 1, 5, 10 eV) 对生成石墨烯的影响, 沉积时间 450 ps.

进一步探究镍过渡层对部分未成碳环的石墨烯的催化效果, 进行退火模拟, 为简化模拟步骤, 此研究忽略了硬质合金的影响, 如图 2 所示. 在 Z 轴边界处加 30 Å 真空层. 在 300 K 下, 系统弛豫 0.1 ns, 施加三维周期边界条件, 并将 X 和 Y 方向的压力设置为 0 GPa. 时间步长设置为 0.25 fs, 温度和压力分别由 Nose-Hoover 恒温器和 Parrinello 气压调节器控制. Ni-C 的相互作用选择 Mueller^[40] 提出的 ReaxFF 反作用力场, 能够模拟共价键的形成和断裂.

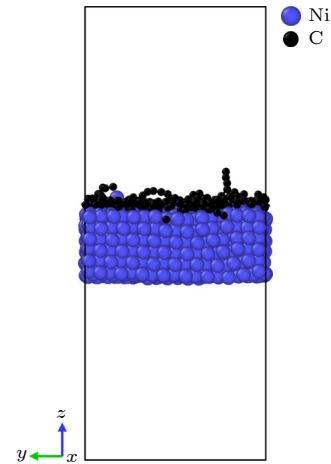


图 2 石墨烯高温退火的模拟模型
Fig. 2. Simulation model for high temperature annealing of graphene.

3 模拟结果与分析

3.1 沉积温度对沉积石墨烯涂层的影响

沉积温度是影响薄膜质量的主要因素之一. 探究不同沉积温度对石墨烯薄膜质量的影响, 选择 600, 900, 1100 和 1400 K 进行模拟. 为保持一致性, 采用相同的入射能量 1 eV, 沉积结果如图 3 所示.

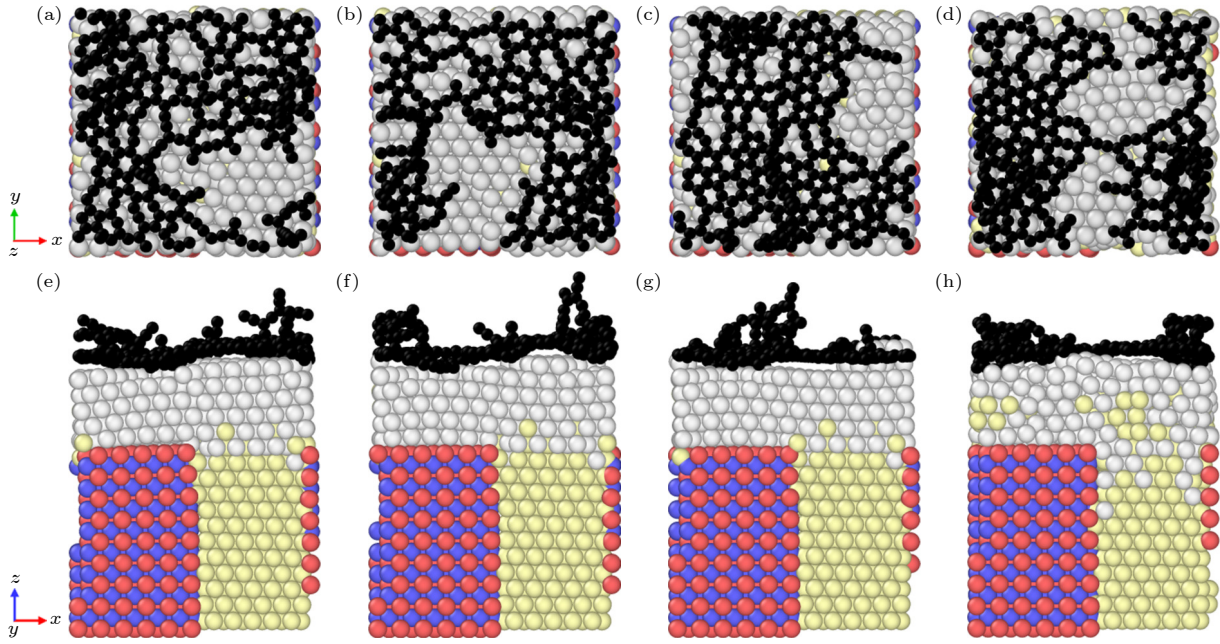


图3 不同温度下石墨烯生长的俯视图和主视图 (a) 600 K时的俯视图; (b) 900 K时的俯视图; (c) 1100 K时的俯视图; (d) 1400 K时的俯视图; (e) 600 K时的主视图; (f) 900 K时的主视图; (g) 1100 K时的主视图; (i) 1400 K时的主视图

Fig. 3. Top and main views of graphene growth at different temperatures: (a) Top view at 600 K; (b) top view at 900 K; (c) top view at 1100 K; (d) top view at 1400 K; (e) main view at 600 K; (f) main view at 900 K; (g) main view at 1100 K; (i) main view at 1400 K.

图3(a)—(d)在不同温度下原子沉积形貌的俯视图,图3(e)—(h)分别为对应的图3(a)—(d)的主视图。从图3(a), (e)可看出,有大面积的缺陷,碳原子覆盖率低和多元大碳环;在图3(b)中也存在上述情况,从图3(f)可看出,镍过渡层平整度差;在图3(c), (g)中,当温度达到1100 K时,石墨烯的覆盖率相对较高,薄膜大部分结构比较平整,大多数呈现出六角形晶格的形态。但是当温度达1400 K时,如图3(d)所示,薄膜缺陷变大,部分Co扩散至Ni过渡层中,形成肖脱基缺陷与弗兰克尔缺陷,如图3(h)所示。

统计分析模拟结果中的碳原子沉积密度、表面粗糙度和五元、六元碳环数目,可以揭示温度对石墨烯生长动力学的影响,有助于优化PVD过程中的参数设置,以实现更高质量石墨烯薄膜的生长。

为确定石墨烯表面质量,引入均方根粗糙度(rootmean square, RMS),其公式如下:

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

公式中, R_s 表示粗糙度, n 表示沉积在基底表面的碳原子数, z_i 表示第 i 个碳原子数的 z 坐标, \bar{z} 表示所有沉积在基底表面的碳原子 z 坐标的平均值。 R_s

越大,代表石墨烯表面越不平整,其质量越差。

气相沉积法制备的石墨烯的表面质量,主要取决于其沉积在表面上稳定的碳环密度,即五元碳环与六元碳环的密度^[29]。利用数据分析计算沉积表面的五元、六元碳环的数量来评估石墨烯的质量。图4为在450 ps下,石墨烯的粗糙度、五元和六元碳环的数量在不同温度下的折线图、柱状图。

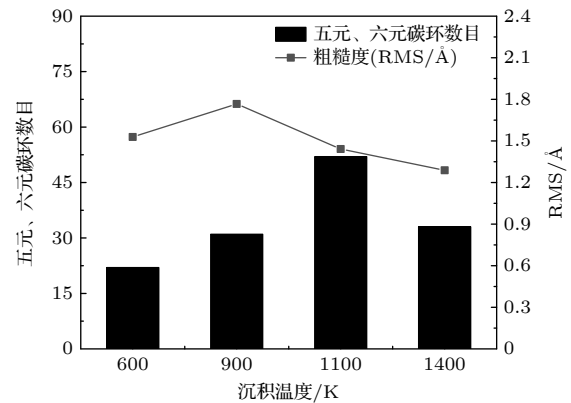


图4 不同温度下石墨烯表面的碳环数量和粗糙度
Fig. 4. Number of carbon rings and roughness of graphene surface at different temperatures.

由图4可知,在一定的温度区间内,随着温度的升高,五元、六元碳环的数目逐渐增多,但温度的升高并不使碳环数目一直增加。在1400 K时,

碳环数量下降,说明适当的温度有利于高质量的石墨烯生成.在 1100 K 时,碳环数目达到最大值且其粗糙度也是较低的.

结合图 3 和图 4 可知,在 600—1100 K 范围内温度的升高有利于促进碳原子在 Ni 上的表面扩散,提高石墨烯的成核密度.在适宜的温度下,沉积在 Ni 上稳定的碳原子可以作为石墨烯生长的活性中心吸附沉积的碳原子,形成团簇克服成核势垒,生成石墨烯.而且较高的温度有助于碳原子的迁移和重新排列,减少石墨烯缺陷的形成;但温度的变化也会影响 Ni 过渡层原子的无规则运动,出现位错和滑移,产生台阶和缺陷,而碳原子容易优先在 Ni 缺陷处成核生长^[41],优先生长的六元碳环达到稳定状态后势能变低,使得沉积的碳原子不断在优先生长的碳环上方产生堆积,在未沉积的区域存在一些空位,在碳原子富集区形成了无序结构.温度过高在 1400 K 时, Ni 过渡层表面发生变形,从而导致过渡层形貌的剧烈波动和局部台阶处多层碳膜的形成,造成石墨烯薄膜覆盖率低.台阶缺陷处多层碳膜的形成符合“阶梯边缘效应”的观点,即石墨烯岛更倾向于在催化剂阶梯状缺陷处形成,因为高浓度的碳容易位于其催化位点最活跃的地方.温度过高对石墨烯也会产生一定的变形,且分

子热运动加剧,石墨烯晶格结构也可能会破坏,增大缺陷密度.但硬质合金具有良好的抗热膨胀性能,这意味着在高温下其仍然能够保持良好的形状和稳定性,因此,温度对硬质合金基底几乎没有太大的影响.

3.2 入射能量对沉积石墨烯涂层的影响

在薄膜的制备过程中,以不同能量沉积粒子会影响薄膜生长的宏观与微观特性^[42].能量粒子对薄膜的成核与生长机制、内部应力的分布、薄膜与基底之间的结合强度、薄膜的致密化程度、表面形貌等方面均有影响.基于此,我们对 C 原子分别在 0.1, 1, 5, 10 eV 的沉积能量条件下进行研究,分析生长模式与沉积能量之间的关联.沉积温度 1100 K 下,图 5(a)—(d) 在不同入射能量下原子沉积形貌的俯视图,图 5(e)—(h) 分别为对应的图 5(a)—(d) 的主视图.图 6 显示了不同入射能量下生长的石墨烯质量.

如图 5 所示,随着沉积原子能量的增大, C 原子在沉积层内的空位浓度随之下降.在入射能量从 0.1 eV 增至 1 eV 的区域,对应图 5(a),图 5(e) 到图 5(b),图 5(f),入射能量增大,原子到达表面时携带的动能变大,对碳与 Ni 层成键、碳与碳成

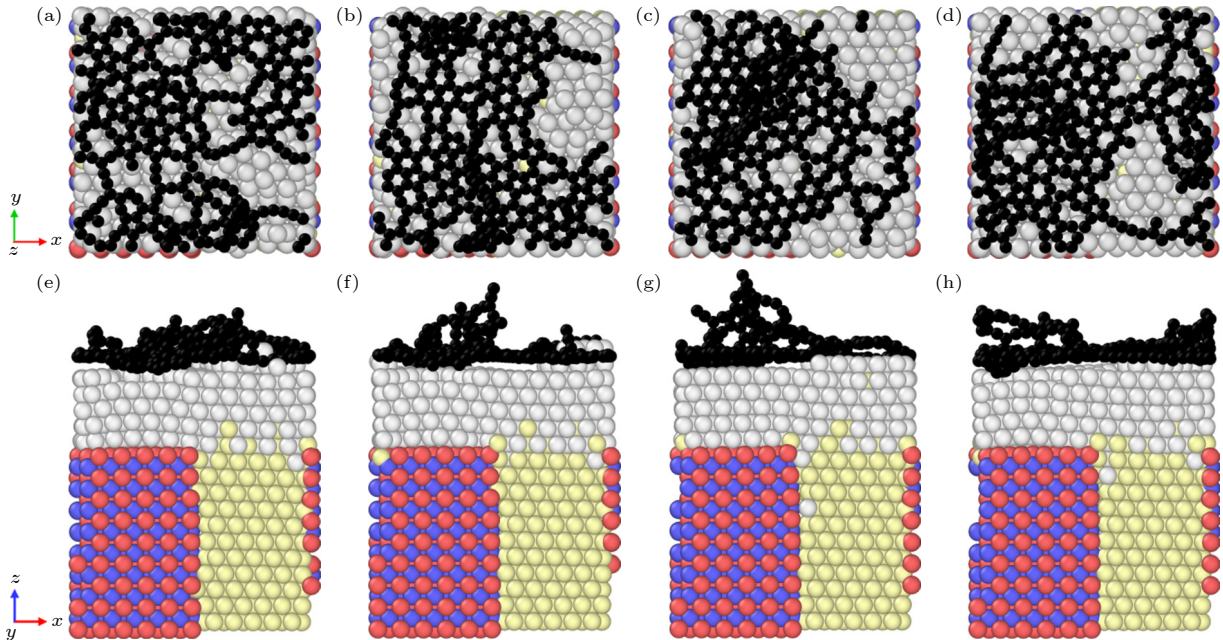


图 5 不同入射能量下石墨烯生长的俯视图和主视图 (a) 0.1 eV 时的俯视图; (b) 1 eV 时的俯视图; (c) 5 eV 时的俯视图; (d) 10 eV 时的俯视图; (e) 0.1 eV 时的主视图; (f) 1 eV 时的主视图; (g) 5 eV 时的主视图; (h) 10 eV 时的主视图

Fig. 5. Top and main views of graphene growth at different incident energies: (a) Top view at 0.1 eV; (b) top view at 1 eV; (c) top view at 5 eV; (d) top view at 10 eV; (e) main view at 0.1 eV; (f) main view at 1 eV; (g) main view at 5 eV; (h) main view at 10 eV.

键产生影响,进而影响了碳原子的迁移和扩散.一定高能量的沉积原子会使其在 Ni 表面快速扩散,有助于碳原子吸附在碳链上,形成碳环.由图 6 可知,入射能量 1 eV 时,五元、六元碳环数量最高,粗糙度较低.当沉积能量大于 1 eV 时,如图 5(c)、图 5(g) 和图 5(d)、图 5(h) 所示,碳原子的堆叠效果和外延生长的趋势更加明显,C-C 的吸附作用较之 C-Ni 之间的吸附作用更强,沉降的 C 原子在未沉积到 Ni 层时,就被已沉积的 C 原子吸附成键,形成纵向链状或网岛状结构,如图 6 可知,当入射能量为 5 eV 和 10 eV 时,碳环数量存在小幅降低,粗糙度变化大.且过高的能量会导致高的沉降速率,对碳环的结构造成破坏,使具有较低速率的碳原子更难越过势垒,因此难以形成大量稳定六元碳

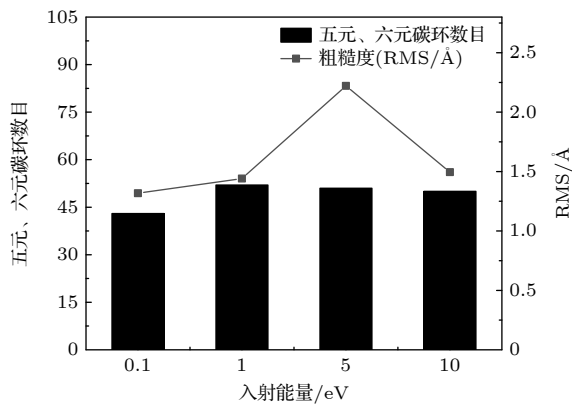


图 6 不同入射能量下石墨烯表面的碳环数量和粗糙度
Fig. 6. Number of carbon rings and roughness of graphene surface at different incident energies.

环结构.在入射能量为 10 eV 时,沉积的深度也有一定的增大,原子注入到 Ni 表面两层,高的入射能量导致界面处沉积的碳原子与过渡层 Ni 原子的碰撞更激烈,但石墨烯薄膜覆盖率不高,连续性较差.所以,在低能沉积过程中适当提升入射能量有利于促进薄膜的层状生长.

3.3 石墨烯在镍过渡层的沉积生长

使用物理气相沉积法沉积石墨烯,基于以上优化参数得到了石墨烯在沉积温度 1100 K、入射能量 1 eV 时的最佳生长状态,图 7 所示为其不同时间的生长过程.首先,沉积 20 ps 时,碳原子沉积在 Ni 表面洞位,呈点状弥散,如图 7(a) 所示.沉积在 Ni 表面的碳原子通过表面扩散在特定位置聚集,这些位置通常是金属表面的缺陷点,如晶界、台阶边缘或空位.从图 7(b) 可以看出,在硬质合金基底上沉积 80 ps 时,观察到二元碳、三元碳团簇的形成.在克服成核势垒之前,团簇会反复团聚和分解,随着沉积的碳原子增多,形成碳链.碳链会在碳原子某处解构形成分支,产生了“Y”形、“X”形的分支结构,如图 7(c) 所示.随着碳原子的沉积和迁移,多条碳链不断形成,相互之间连接成大的碳环,形成多元大碳环结构,如图 7(d), (e) 所示.在达到成核势能之后,多元大碳环不稳定而分裂成一系列更小的碳环,主要为六元碳环,如图 7(f) 所示.小碳环进一步吸附自由碳原子时,倾向于作为侧链连接到现有的小碳环上,从而促进了碳链的延伸和碳环结构的复杂化,如图 7(g) 所示.碳环和碳

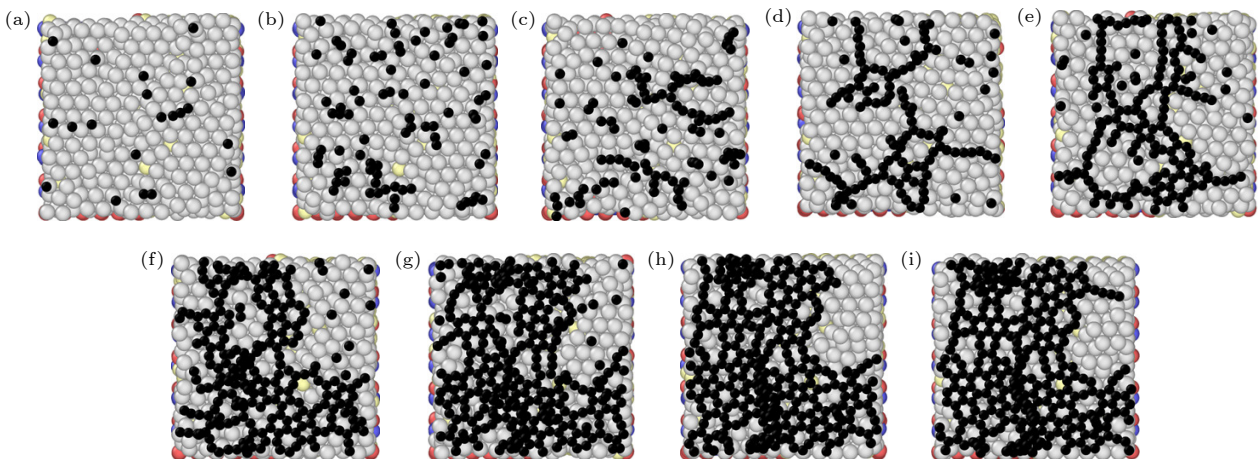


图 7 不同时间下的石墨烯沉积过程 (a) 20 ps; (b) 80 ps; (c) 100 ps; (d) 121 ps; (e) 160 ps; (f) 230 ps; (g) 300 ps; (h) 380 ps; (i) 450 ps

Fig. 7. Graphene deposition process at different times: (a) 20 ps; (b) 80 ps; (c) 100 ps; (d) 121 ps; (e) 160 ps; (f) 230 ps; (g) 300 ps; (h) 380 ps; (i) 450 ps.

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, 如图 7(h), (i) 所示.

由图 7 整体可发现, 早期的碳团簇呈现出链状构型, 这是由于碳链上碳原子数的增多, 碳链的能量线性增大. 因此, 碳链与金属表面的相互作用主要集中在两个自由端, 此时表现为典型的一维成核特征. 而当碳原子的数量达到一定的尺寸后, 一维碳链变为二维碳岛, 碳原子由 sp 杂化变为 sp^2 杂化, 这是因为此时网状结构的形成能高于碳链, 网状结构的稳定性增强 [43]. 随后, 在高温和镍催化剂的共同作用下, 长碳链和大碳环转化为多边形碳环和 sp^2 杂化的石墨烯岛 [44], 发生形核. 随着碳原子和碳团簇的不断迁移附着到成核位置, 石墨烯晶核逐渐生长并相互“缝合”, 最终形成连续的石墨烯薄膜. 硬质合金表面以 Ni 为过渡层沉积石墨烯的生长过程遵循晶体生长理论中的成核和连续生长模型.

径向分布函数 (RDF) 常被用于描述原子有序性, 即在径向分布函数图中, 峰的高低代表粒子出现的概率大小. 图 8 选取时间为沉积时间在 80, 100, 121, 160, 230, 300, 380, 450 ps 的径向分布函数变化, 用以探讨石墨烯沉积过程中微观结构特性. 从图 8 可以看出, 在反应初始阶段, C—C 键长出现了较多的峰, 表明 C—C 键长分布混乱, 沉积体系无序. 而随着沉积时间的增加, 径向分布函数曲线中峰的数量逐渐降低, 最终 C—C 键长的峰集中分布于 1.42 Å 附近. 这表明石墨烯沉积过程中 C—C 键逐渐稳定和均一, 石墨烯的有序性逐渐增强.

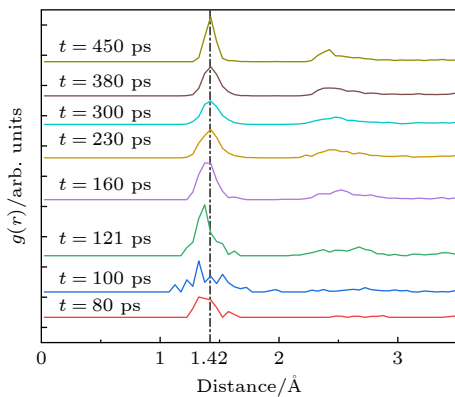


图 8 在沉积温度 1100 K、入射能量 1 eV 条件下, 不同沉积时间的 C-C 径向分布函数

Fig. 8. C-C radial distribution function corresponding to different deposition times at deposition temperature 1100 K and incident energy 1 eV.

3.4 Ni 高温催化石墨烯转变的机理

如上所述, 在沉积温度 1100 K 下所得石墨烯薄膜质量相对最好, 进一步探究 1100 K 下, 镍过渡层对缺陷石墨烯的催化效果. 如图 9 所示为石墨烯在 Ni 过渡层的高温退火形貌图. 室温下, C/Ni 体系的微观结构如图 9(a) 所示, 图 9(b) 是根据沿 z 方向的高度振幅上色的, 可看出 Ni 基表面均匀, 无高度差, Ni 晶格的排列得到很好的保持, 而石墨烯薄膜中的 C 原子高度差明显, 平整度低, 六元环数量少. 1100 K 下, 图 9(c) 所示为刚开始退火 12 ps 时的微观结构图, 石墨烯表面存在多种缺陷, 长碳链、多元大碳环、五元碳环少. 图 9(d) 所示为退火 800 ps 时的微观结构图, 中间的长碳链移动旋转成碳环 (红色圈); 一些多元大碳环由于内部碳原子成键, 分裂成为两、三个五六元环 (绿色圈); 由于碳原子的移动, 一些游离的碳原子嵌入碳链与侧链之间形成六元环 (蓝色圈). 这是由于在 1100 K 下 Ni 过渡层催化了缺陷碳原子发生自愈, 高温催化提供高能促进碳原子迁移成键克服了成核的势障.

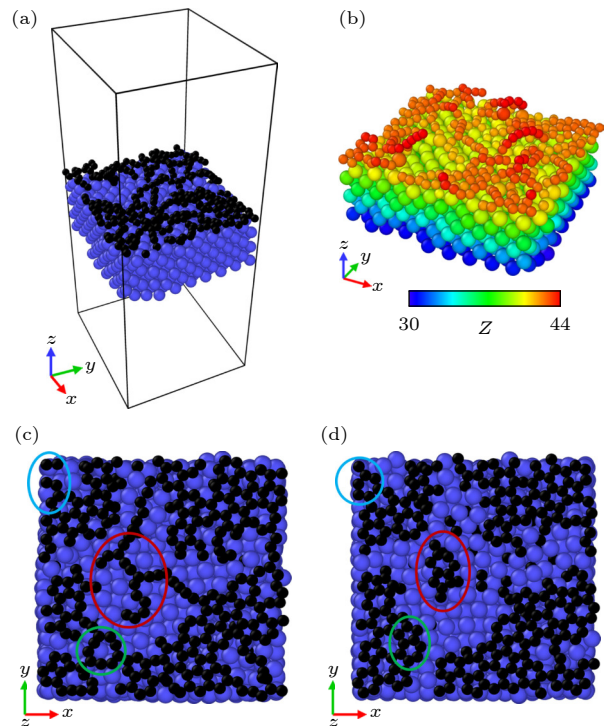


图 9 石墨烯薄膜高温退火形貌图 (a), (b) 300 K, 0 ps; (c) 1100 K, 12 ps; (d) 1100 K, 800 ps

Fig. 9. High temperature annealing topography of graphene film: (a), (b) 300 K, 0 ps; (c) 1100 K, 12 ps; (d) 1100 K, 800 ps.

图 10 为 Ni 高温催化石墨烯的微观结构演变过程图。图 10(a)—(d) 和图 10(i)—(l) 为不同时间的碳原子结构演变主视图, 图 10(e)—(h) 和图 10(m)—(p) 分别为对应的图 10(a)—(d) 和图 10(i)—(l) 的俯视图。室温弛豫时, 石墨烯表面平整度低, 存在长短支链, 如图 10(a) 所示。此时, 石墨烯薄膜由少量一元碳、二元碳, 大分子碳环, 长支链组成, 其中将一条“Y”形碳链标记为 A, 图 10(e) 所示。随着退火的进行, 石墨烯薄膜表面的支链逐渐分解, 表面更加均匀, 但还存在一个长支链, 如图 10(b) 所示; 且“Y”形碳链分解迁移为一个六元环和小的支链, 如图 10(f) 处标记的 B 所示。保温时间到 375 ps 时, 右侧长支链旋转成立体环, 均匀度变好, 如图 10(c), (d) 所示; 还可观察到中间由碳链形成的碳环与右下碳膜侧链结合形成多元碳环, 如图 10(g), (h) 所示。同时由于高温下的分子热运动, 碳原子逐渐扩散到镍基过渡层, 且随着时间的延长, 碳原子扩散的越多但表面平整度几乎无变化, 如图 10(i)—(k) 所示; 且碳原子迁移, 使得缺陷的碳原子变为碳环, 六元碳环数量增多, 但整体薄膜的空位变化

不大, 如图 10(m)—(o) 所示。当保温时间到 1312.5 ps 时, 此时表面均匀度最好, 碳原子向镍层扩散增多, 如图 10(l) 所示; 同时, 碳环之间相互合并, 形成具有六元碳环的网状结构, 见图 10(p) 处标记的 C。我们发现缺陷部分的石墨烯会愈合, 而本就完整部分的石墨烯几乎不受高温催化的影响, 这种现象可能是由于六元环状的低势能^[45]、强稳定性, 而侧链、支链和多元大碳环因势能较高, 表现得更加活泼, 更易受催化剂和温度的影响。

计算体系中原子的均方位移 (MSD) 来评估 C 和 Ni 原子的扩散行为, 图 11(a) (b) 中的虚线代表 Ni 原子和 C 原子在 1100 K 时的 MSD 随时间的变化, 实线代表 MSD-时间曲线的线性拟合结果。从整体可看出 1100 K 下 C 原子的 MSD 增加明显, 更多的 C 原子扩散到 Ni 层中。从 0—100 ps 左右, MSD 增加迅速, 表明 C 原子和 Ni 原子之间混合。从 100—1200 ps 左右, 可看出 Ni, C 原子的 MSD 虽然基本呈线性增长但曲线波动较大, C 原子的更为明显, 这可能是由于在较高温度和催化剂的作用下, C—C 键易断裂重构, 且 C 原子在 Ni 金

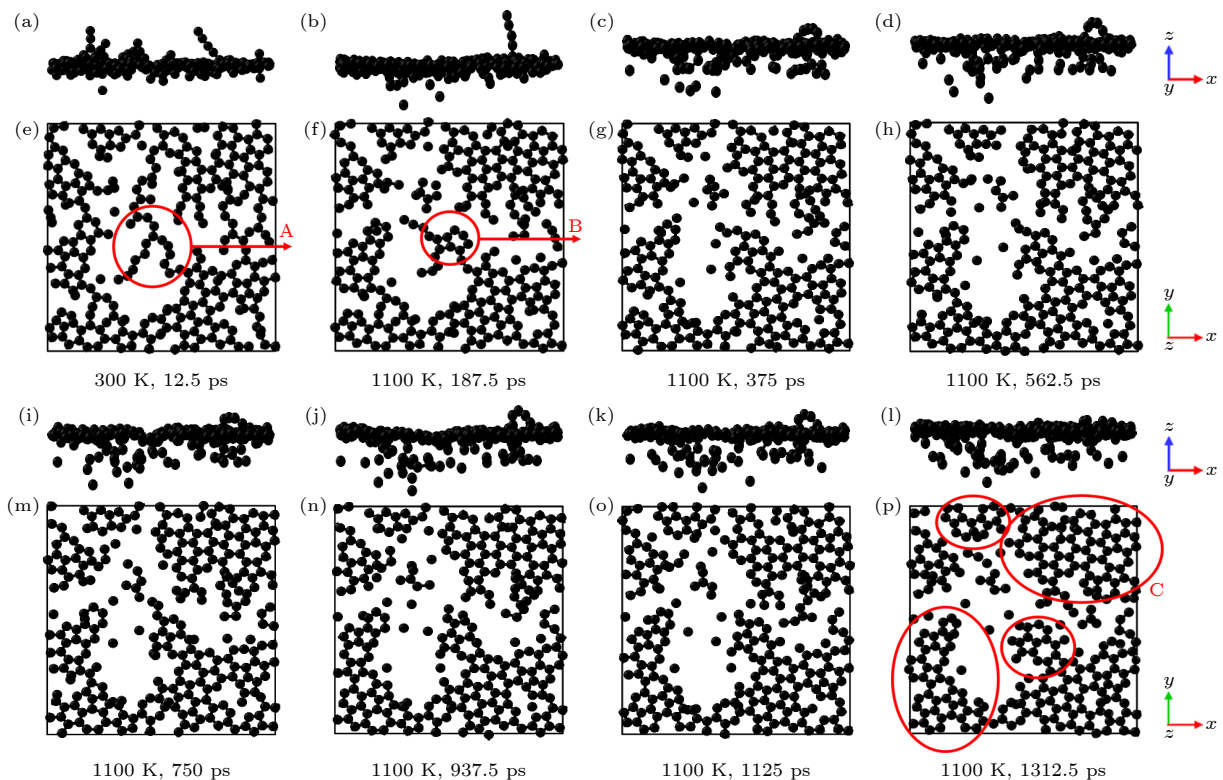


图 10 不同时间的石墨烯涂层高温退火模拟的主视图和俯视图 (a), (b), (c), (d), (i), (j), (k), (l) 主视图; (e), (f), (g), (h), (m), (n), (o), (p) 俯视图

Fig. 10. Main and top views of high-temperature annealing simulations of graphene coatings at different times: (a), (b), (c), (d), (i), (j), (k), (l) Main view; (e), (f), (g), (h), (m), (n), (o), (p) top view.

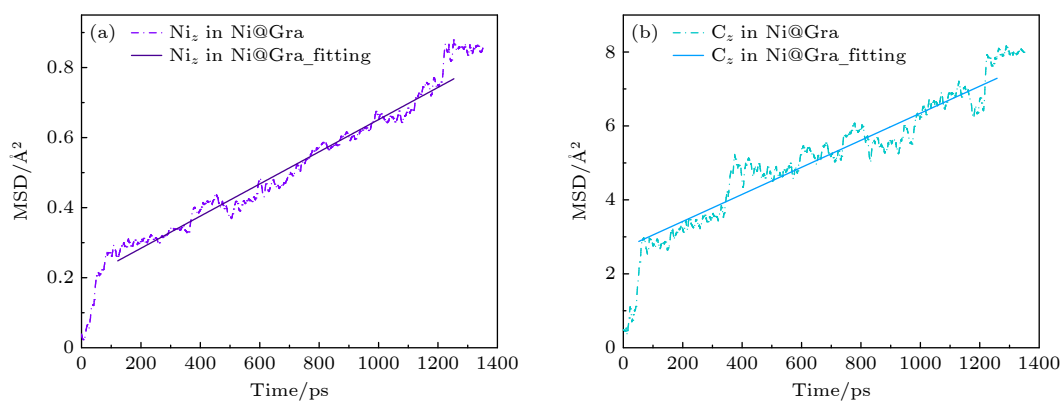


图 11 1100 K 退火条件下, 体系中原子的 MSD 随时间的变化 (a) Ni 原子; (b) C 原子

Fig. 11. MSD of atoms in the system as a function of time at 1100 K annealing conditions: (a) Ni atoms; (b) C atoms.

属的溶解度大, 使得 C 原子迁移的多和发生跳跃的几率大. 通过对 Ni 和 C 原子的 MSD- t 曲线进行线性拟合可以得到 1100 K 下 Ni 和 C 原子的扩散系数 (D)^[46]. 在 Ni@Gra 体系中, Ni 的扩散系数为 $4.59 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, C 的扩散系数为 $3.55 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. 模拟值与先前学者^[47]研究 1100 °C 时 C 在 Ni 中的体积扩散的实验估计值 ($D = D_0 \exp[-E/(kT)]$) 大体一致.

目前多数学者认为, 根据催化剂类型的不同, 石墨烯生成的催化机理可分为溶解-析出机理和表面吸附机理. 由图 9 和图 10 可知, 高温退火时, 缺陷石墨烯中同时存在 C 溶入 Ni 过渡层中和 Ni 过渡层表面 C 原子形成六元环. 且在降温至室温的过程中并未发现溶解至 Ni 过渡层的 C 原子的大量析出, 这与 Chen 等^[46]的研究结果大致相同. 我们发现催化机理不同于经典的溶解-析出机理, 认为是由于 C 的扩散和 Ni 金属诱导结晶. 由于在高温和镍催化的共同作用下, 碳原子在较高温度下溶入催化金属 Ni 中, 导致 Ni 表面的成核势垒降低, 使得能量较高的多元碳环和碳链扩散, Ni 诱导结晶, 促进了碳原子的再形核, 使缺陷的石墨烯发生修复, 形成具有稳定结构的六元碳环, 但整体石墨烯表面的大空缺相对没有弥补很多. 总之, 1100 K 退火时, 同时存在 C 原子溶解-成核过程, 六元碳组分增多, 薄膜更加均匀.

4 结 论

建立了在硬质合金表面以 Ni 为过渡层沉积石墨烯、高温催化石墨烯生长分子动力学模型. 模拟了不同沉积温度和入射能量对石墨烯生长的影响,

探究了高温退火下, 镍过渡层催化缺陷石墨烯的自修复愈合机理, 主要结论如下.

1) 在一定温度范围内, 随着沉积温度提高, 促进碳原子在 Ni 上的表面扩散, 提高石墨烯的成核密度, 石墨烯覆盖率变高; 但温度过高, 会导致 Ni 过渡层缺陷严重, 使得碳原子容易在 Ni 缺陷处堆积形成多层网状结构. 在 1100 K 时, 六元碳环数量占比最高, 薄膜平整度好.

2) 随着沉积原子的入射能量增大, 碳原子在沉积表面的迁移频率增加, C 原子在沉积内的空位浓度逐渐下降. 入射能量为 1 eV 时薄膜效果最好.

3) 在 1100 K 下, 碳膜在镍过渡层退火时, 发现同时存在碳原子向镍过渡层溶解和碳原子迁移形核成六元碳环的过程, 促使 C 扩散和 Ni 金属诱导结晶, 缺陷碳原子发生自修复愈合, 向六元环状转变, 使得石墨烯涂层中的六元碳环组分增多, 薄膜变的平整、均匀, 消除了石墨烯微结构缺陷, 提高了石墨烯质量. 该模拟结果为硬质合金刀具涂层制备提供理论参考.

参考文献

- [1] Chu K Y 2011 *Machine Tools Hydraul.* **39** 117 (in Chinese) [储开宇 2011 *机床与液压* **39** 117]
- [2] Tian Q Q, Huang N, Yang B, Zhuang H, Wang C, Zhai Z F, Li J H, Jia X Y, Liu L S, Jiang X 2017 *J. Mater. Sci. Technol.* **33** 1097
- [3] Bouzakis K D, Michailidis N, Skordaris G, Bouzakis E, Biermann D, M'Saoubi R 2012 *CIRP Ann.* **61** 703
- [4] Bobzin K, Brögelmann T, Kalscheuer C, Naderi M 2016 *Surf. Coat. Technol.* **308** 349
- [5] Konstantiniuk F, Tkadletz M, Kainz C, Czettel C, Schalk N 2021 *Surf. Coat. Technol.* **410** 126959
- [6] Wei Q P, Yu Z M, Ashfold M N, Chen Z, Wang L, Ma L 2010 *Surf. Coat. Technol.* **205** 158

- [7] Wu Z X 2023 *M.S. Thesis* (Shanghai: East China University of Science and Technology) (in Chinese) [吴张欣 2023 硕士学位论文 (上海: 华东理工大学)]
- [8] Kabir M S, Munroe P, Zhou Z, Xie Z 2017 *Surf. Coat. Technol.* **309** 779
- [9] Contreras E, Galindez Y, Rodas M A, Bejarano G, Gómez M A 2017 *Surf. Coat. Technol.* **332** 214
- [10] Suresh S 2001 *Science* **292** 2447
- [11] Lu K 2014 *Science* **345** 1455
- [12] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [13] Lin K X, Li D S, Ye Y, Jiang W G, Ye Z G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 246802 (in Chinese) [林奎鑫, 李多生, 叶寅, 江五贵, 叶志国, Qinghua Qin, 邹伟 2018 物理学报 **67** 246802]
- [14] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 90
- [15] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [16] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351
- [17] Zhang Z, Du Y, Huang S, Meng F, Chen L, Xie W, Chang K, Zhang C, Lu Y, Lin C, Li S, Parkin I P, Guo D 2020 *Adv. Sci.* **7** 1903239
- [18] Li S Z, Li Q Y, Carpick R W, Gumbsch P, Liu X Z, Ding X D, Li J 2016 *Nature* **539** 541
- [19] Fan S Y, Chen Y N, Xiao S, Shi K J, Meng X Y, Lin S S, Su F H, Su Y F, Chu P K 2024 *Carbon* **216** 118561
- [20] Min F L, Yu S B, Sheng W A N G, Yao Z H, Noudem J G, Liu S J, Zhang J F 2022 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **32** 1935
- [21] Garlow J A, Barrett L K, Wu L, Kisslinger K, Zhu Y, Pulecio J F 2016 *Sci. Rep.* **6** 19804
- [22] Orofeo C M, Ago H, Hu B, Tsuji M 2011 *Nano Res.* **4** 531
- [23] Reina A, Thiele S, Jia X, Bhaviripudi S, Dresselhaus M S, Schaefer J A, Kong J 2009 *Nano Res.* **2** 509
- [24] Seo J H, Lee H W, Kim J K, Kim D G, Kang J W, Kang M S, Kim C S 2012 *Curr. Appl. Phys.* **12** S131
- [25] Li X S, Cai W W, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4268
- [26] Li X, Li H, Lee K R, Wang A 2020 *Appl. Surf. Sci.* **529** 147042
- [27] Wang Z, Li G L, Wang H D, Xu B S, Kang J J 2014 *Mater. Rev.* **28** 91 (in Chinese) [王泽, 李国祿, 王海斗, 徐滨士, 康嘉杰 材料导报 **28** 91]
- [28] Kato T, Nagai T, Sasajima Y, Onuki J 2010 *Mater. Trans.* **51** 664
- [29] Ding Y Z, Ye Y, Li D S, Xu F, Lang W C, Liu J H, Wen X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 068703 (in Chinese) [丁业章, 叶寅, 李多生, 徐锋, 朗文昌, 刘俊红, 温鑫 2023 物理学报 **72** 068703]
- [30] Backholm M, Foss M, Nordlund K 2013 *Appl. Surf. Sci.* **268** 270
- [31] Shibuta Y, Elliott J A 2009 *Chem. Phys. Lett.* **472** 200
- [32] Juslin N, Erhart P, Träskelin P, Nord J, Henriksson K O E, Nordlund K, Salonen E, Albe K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123520
- [33] Bèland L K, Lu C, Osetskiy Y N, Samolyuk G D, Caro A, Wang L, Stoller R E 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 085901
- [34] Morse P M 1929 *Phys. Rev.* **34** 57
- [35] Feng Y, Duan H M 2011 *J. At. Mol. Phys.* **28** 251 (in Chinese) [冯艳, 段海明 2011 原子与分子物理学报 **28** 251]
- [36] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [37] Jones J E 1924 *Proc. Roy. Soc. A* **106** 463
- [38] Cao Q, Chen Y J, Shao W, Ma X T, Zheng C, Cui Z, Liu Y, Yu B 2020 *J. Mol. Liq.* **319** 114218
- [39] Wang T 2010 *M. S. Thesis* (Xiangtan: Xiangtan University) (in Chinese) [王涛 2010 硕士学位论文 (湘潭: 湘潭大学)]
- [40] Mueller J E, Van Duin A C, Goddard III W A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 4939
- [41] Loginova E, Bartelt N C, Feibelman P J, McCarty K F 2008 *New J. Phys.* **10** 093026
- [42] Pagon A M, Partridge J G, Hubbard P, Taylor M B, McCulloch D G, Doyle E D, Li G 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 3552
- [43] Wang L, Gao J F, Ding F 2014 *Acta Chim. Sin.* **72** 345 (in Chinese) [王璐, 高峻峰, 丁峰 2014 化学学报 **72** 345]
- [44] Dai D H 2008 *Thin Films and Coatings Modern Surface Technology* (Changsha: Central South University Press) p411 (in Chinese) [戴达煌 2008 薄膜与涂层现代表面技术 (长沙: 中南大学出版社) 第 411 页]
- [45] Chen S D, Bai Q S, Wang H F, Dou Y H, Guo W 2022 *Physics E* **144** 115465
- [46] Chen S, Xiong W, Zhou Y S, Lu Y F, Zeng X C 2016 *Nanoscale* **8** 9746
- [47] Rut'kov E V, Gall N R 2011 *Equilibrium Nucleation, Growth, and Thermal Stability of Graphene on Solids* (Russia St. Petersburg: inTech) pp209-292

Molecular dynamics simulation of effect of nickel transition layer on deposition of carbon atoms and graphene growth on cemented carbide surfaces*

Yu Xin-Xiu¹⁾ Li Duo-Sheng^{1)†} Ye Yin¹⁾ Lang Wen-Chang²⁾

Liu Jun-Hong²⁾ Chen Jing-Song^{3)‡} Yu Shuang-Shuang¹⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Nanchang HangKong University, Nanchang 330063, China*)

2) (*Suzhou Ion-tech Nano Technology Co., Ltd., Suzhou 215163, China*)

3) (*School of Management Science and Engineering, Anhui University of Finance and Economics, Bengbu 233000, China*)

(Received 23 August 2024; revised manuscript received 26 October 2024)

Abstract

WC-Co cemented carbide has excellent cutting performance, which is a potential tool material. But when it is used as cutting ultra-high strength and high hardness materials, the machining accuracy and service life of the tool are significantly reduced. Graphene is a potential coating material for cemented carbide cutting tools due to its excellent mechanical properties. In this work, molecular dynamics (MD) is used to simulate the deposition of nickel transition layer and high-temperature catalytic growth of graphene in cemented carbide. The Ni and C atomic deposition process and the high temperature annealing process are simulated, and a combination of potential functions is adopted to continuously simulate these two deposition processes. The effect of deposition temperature and the effect of incident energy on the growth of graphene are analyzed. The healing mechanism of nickel-based catalytic defective graphene under high-temperature annealing is explored in detail.

The simulation results show that at the deposition temperature of 1100 K, the coverage of graphene is higher and the microstructure is flat. The higher temperature helps to provide enough kinetic energy for carbon atoms to overcome the potential energy barrier of nucleation, thereby promoting the migration and rearrangement of carbon atoms and reducing graphene growth defects. Too high a temperature will lead to continuous accumulation of carbon atoms on the deposited carbon rings, forming a multilayered reticulation and disordered structure, which will cause a low coverage rate of graphene. The increase of incident energy helps to reduce the vacancy defects in the film, but excessive energy leads to poor continuity of the film, agglomeration, the more obvious stacking effect of carbon atoms and the tendency of epitaxial growth. When the incident energy is 1 eV, the surface roughness of the film is lower, and more monolayer graphene can be grown. During annealing at 1100 K, the carbon film dissolves and nucleates simultaneously in the Ni transition layer, and the nickel transition layer catalyzes the repair of defective graphene. The graphene film becomes more uniform, and the number of hexagonal carbon rings increases. Appropriate high-temperature annealing can help to repair and reconstruct defective carbon rings and rearrange carbon chains into rings. Therefore, when the deposition temperature is 1100 K and the incident energy is 1 eV, graphene can be deposited and annealed to grow a high-quality graphene coatings. The simulation results provide the reference for preparing the cemented carbide graphene coated tools.

Keywords: molecular dynamics, graphene, physical vapour deposition, nickel transition layer, high temperature annealing

PACS: 87.10.Tf, 61.48.Gh, 81.15.-z, 82.45.Jn, 61.72.Cc

DOI: 10.7498/aps.73.20241170

CSTR: 32037.14.aps.73.20241170

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51562027, 12062016), the Key Research and Development Program Key Projects of Jiangxi Province, China (Grant No. 20201BBE51001), and the Key Research and Development Program of Jiangsu Province (Industrial Prospects and Key Core Technologies), China (Grant No. BE2021055).

† Corresponding author. E-mail: duosheng.li@nchu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: cjlaser@126.com

硬质合金表面镍过渡层对碳原子沉积与石墨烯生长影响的分子动力学模拟

余欣秀 李多生 叶寅 朗文昌 刘俊红 陈劲松 于爽爽

Molecular dynamics simulation of effect of nickel transition layer on deposition of carbon atoms and graphene growth on cemented carbide surfaces

Yu Xin-Xiu Li Duo-Sheng Ye Yin Lang Wen-Chang Liu Jun-Hong Chen Jing-Song Yu Shuang-Shuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 238701 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241170

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241170>

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

WC-Co硬质合金表面石墨烯沉积生长分子动力学仿真研究

Molecular dynamics simulation of graphene deposition and growth on WC-Co cemented carbides

物理学报. 2023, 72(6): 068703 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221332>

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>

金刚石晶界辅助石墨烯沉积的成核机理仿真

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

物理学报. 2022, 71(8): 086103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211981>

氮掺杂对石墨烯摩擦学特性影响的分子动力学模拟

Effect of N-doping on tribological properties of graphene by molecular dynamics simulation

物理学报. 2022, 71(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212309>

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>

基于分子动力学模拟的石墨烯镁基复合材料力学行为

Mechanical behavior of graphene magnesium matrix composites based on molecular dynamics simulation

物理学报. 2022, 71(8): 086201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211753>