

# 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面 graphene 逐层生长的 分子动力学研究\*

唐 超<sup>1,2)†</sup> 吉 璐<sup>1)</sup> 孟利军<sup>1,2)</sup> 孙立忠<sup>1,2)</sup> 张凯旺<sup>1)</sup> 钟建新<sup>1,2)</sup>

1) 量子工程与微纳能源技术湖南省普通高等学校重点实验室, 湘潭 411105)

2) 湘潭大学物理系, 湘潭 411105)

(2008 年 8 月 3 日收到, 2008 年 10 月 7 日收到修改稿)

利用经典分子动力学方法和模拟退火技术分析研究了 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面 graphene 的逐层生长过程及其形貌结构特点. 研究表明, 经过高温蒸发表面硅原子后, 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面的碳原子能够通过自组织过程生成稳定的局部单原子层 graphene 结构. 这种过程类似于 6H-SiC(0001)表面 graphene 的形成, 其生长和结构形貌演化主要取决于退火温度和表面碳原子的覆盖程度. 研究发现, 当退火温度高于 1400K 时, 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面碳原子能形成局部的单原子层 graphene 结构. 这一转变温度与实验测量的转变温度(1080 °C)基本相符, 且低于 6H-SiC(0001)表面的模拟碳化温度( $T \approx 1450$  K). 随着表面碳原子覆盖度的增加, 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面将可逐渐生成单原子层和双原子层 graphene 结构.

关键词: graphene, 碳化硅, 分子动力学

PACC: 6855, 6820, 7115Q

## 1. 引 言

近年来, 各种碳量子结构和复合纳米材料因其具有良好的力学性能和奇特的电磁性质而受到人们的广泛关注和研究<sup>[1-3]</sup>. 二维量子薄膜的生产制备和电磁特性研究成为人们关注的热点问题. 特别是, 对二维碳量子结构 graphene 的研究引起了人们的浓厚兴趣. 这主要归因于这种量子结构所展现出的诸如零电子带隙、极高电子迁移率、较长相位相干长度和弹性散射长度等奇特的电子性质及其广泛的应用前景<sup>[4-6]</sup>. 目前, 制备单原子层厚度的二维碳量子结构(graphene)的方法主要有: 微机械劈裂法<sup>[7]</sup>、热膨胀法<sup>[8]</sup>和外延生长法<sup>[9]</sup>. 其中, 基于 SiC 晶体表面碳化过程外延生长二维碳量子结构(graphene)的方法被普遍认为是实现 graphene 工业化制备和生产的最有效途径之一.

外延生长方式生长 graphene 的方法已经得到了广泛的实验研究<sup>[10-14]</sup>. Forbeaux 等人<sup>[10]</sup>利用低能电子衍射方法(LEED)成功观测了在高温退火条件下

6H-SiC(0001)表面的碳化过程, 发现 SiC(0001)表面在 1400 °C 的高温退火条件下可碳化生成仅一个或几个原子层厚度的 graphene 团簇或量子薄膜. 此后, 人们通过拉曼散射(Raman scattering)、扫描隧道显微(STM)等各种技术手段进一步研究了这种表面碳化行为<sup>[11-13]</sup>. 同时, SiC(000 $\bar{1}$ )表面 graphene 结构生长的研究也引起了人们的广泛重视<sup>[14, 15]</sup>. Forbeaux 等人<sup>[14]</sup>利用 LEED 研究了 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面的碳化过程. 他们的研究发现, SiC(000 $\bar{1}$ )表面在 1080 °C 开始碳化生成 graphene 结构, 至 1200 °C 形成稳定的石墨结构. 与 SiC(0001)表面相比, SiC(000 $\bar{1}$ )表面 graphene 结构的生长则更加有效, 且石墨化温度更低. 这主要是由于(000 $\bar{1}$ )面原子的物理化学性质明显不同于(0001)面而导致的结果. Hass 等人<sup>[15]</sup>通过表面 X 射线反射方法(surface X-ray reflectivity)研究了 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面 graphene 的生长和结构性质, 发现 graphene 层与 SiC 衬底层的原子间距(约为 1.62 Å)可与金刚石的碳键长度相比拟, 并得到了 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面 graphene 量子薄膜的一些重要的结构参数. 由于 graphene 优良的电子性质, SiC 表面

\* 国家自然科学基金面上项目(批准号: 30774127)和湘潭大学博士科研启动项目(批准号: 09QDZ08)资助的课题.

† E-mail: tang\_chao@xtu.edu.cn

碳化生成的单层或多层 graphene 的电子结构和输运等物理特性通过第一性原理计算的方法也得到了广泛的研究<sup>[16-18]</sup>。

对于量子体系微观结构的研究,第一性原理计算只能限于一些简单的系统,而无序纳米材料的短程结构及其冷却过程中的结构演化信息又很难由实验直接获得。这样,分子动力学模拟便成为一种从原子尺度上理解和预测纳米材料生长及其性质的重要辅助手段。最近,我们利用分子动力学方法模拟研究了 graphene 在 6H-SiC(0001) 表面的生长情况,从原子尺度上很好地说明了 graphene 的生长特点和形成机理<sup>[19]</sup>。本文将采用分子动力学方法模拟研究 graphene 在 6H-SiC(0001) 表面的生长过程及其形貌特征,分析表面碳原子层在不同温度下向 graphene 结构的转变过程,以期进一步理解 6H-SiC(0001) 表面石墨化过程和机理。

## 2. 计算方法

分子动力学模拟是在原子、分子水平上求解多体问题的重要计算机模拟方法和理解、预测纳米材料性质的重要辅助手段,不仅可以直接模拟许多物质的宏观凝聚特性,得出与实验结果相符合或者可比拟的计算结果,而且可以提供微观结构、粒子运动以及它们和物质宏观性质关系的明确图像。本文采用 Tersoff 多体势描述 C-C, C-Si, Si-Si 之间的相互作用。Tersoff 多体势被广泛应用于碳、硅纳米管和碳硅体系的结构、力学以及热学性质等方面的理论计算和模拟研究,并取得了一系列与实验相符的结果<sup>[20-22]</sup>。因此,对于 C-Si 体系的模拟研究,Tersoff 势能形式是可靠的。

本文使用软件 Materials Explore 3.0 (Ultra Version) 进行分子动力学模拟;采用 NTV 系综;使用

5 阶 Gear 预测校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。模拟单胞为包含有 1200 个原子的 6H-SiC 晶体(该晶体由 12 个交替排列的碳原子和硅原子层面构成,每个原子层包含 100 个原子),以 6H-SiC 晶体的 [0001] 方向为 Z 轴正方向(该方向上晶体最顶层原子面为碳原子面),在 X 轴和 Y 轴方向上采用周期性边界条件。6H-SiC(0001) 表面原子的稳定形貌结构通过标准的模拟退火过程获得,其退火速率为 1 K/ps。为了便于讨论碳原子自组织形成 graphene 的过程及其影响因素,模拟中忽略了 SiC(0001) 表面 Si 原子的蒸发过程,采取直接移除 SiC 晶体表面一层或几层硅原子的办法着重研究剩余的表面碳原子在高温退火条件下如何自组织形成 graphene 结构。

## 3. 计算结果和分析

图 1 显示了 6H-SiC(0001) 表面移除一至四层硅原子后,通过高温退火过程(退火温度 1500 K,退火速率 1 K/ps)模拟得到稳定的碳原子自组织结构。当 SiC(0001) 面覆盖一层碳原子(即移除一层硅原子)时,碳原子主要形成环状或链状的结构。事实上,由于覆盖的碳原子数目有限,在任何退火温度下,碳原子都无法自组织形成有序的 graphene 结构。因此,当碳原子的覆盖程度增加至两层时, SiC(0001) 面上形成了局部的 graphene 结构。这说明合适的碳原子覆盖度有利于碳化硅晶体表面 graphene 的形成。不过,研究发现,当碳原子覆盖度为三层时, SiC(0001) 面未形成局部的 graphene 结构,而只出现了零星的石墨状团簇。这是由于同一原子层内过多的碳原子会致使原子间容易形成  $sp^3$  杂化,从而形成无序原子结构。当碳原子覆盖度为四层时,晶体表面形成了局部的双层 graphene 结构,其层间距约为 2.5 Å。此层

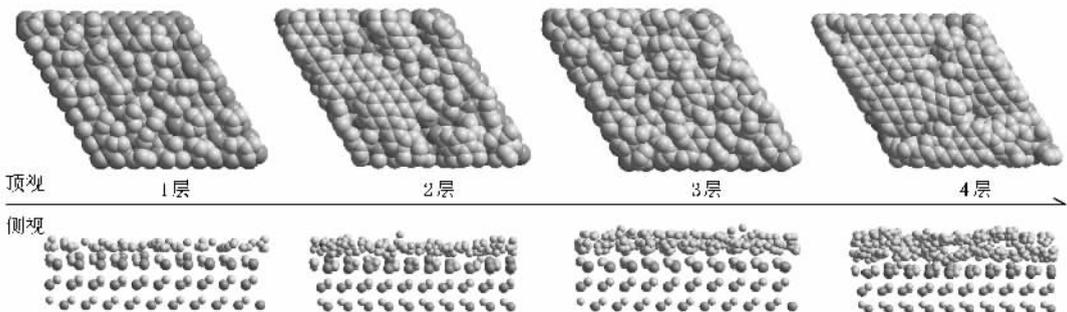


图 1 6H-SiC(0001) 表面移除 1 至 4 层硅原子后的高温退火结构形貌(白色原子代表碳原子,深色代表硅原子,退火温度 1500 K,退火率 1 K/ps)

间距远大于碳键长度,表明层间的相互作用应为分子力.然而,由于碳化硅衬底的作用,此双层 graphene 结构的层间距小于石墨晶体的层间距(3.5 Å).模拟研究还表明,在相同的碳原子覆盖度下,6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面也可形成类似的双层 graphene 结构<sup>[19]</sup>.

为了进一步理解碳化硅晶体表面碳原子覆盖程度对 graphene 结构形成的影响,我们计算了生成的碳原子自组织结构的原子平均键合能.其平均键合能  $E_b$  可定义为

$$E_b = \sum_{j \neq i}^N V_{ij} / N, \quad (1)$$

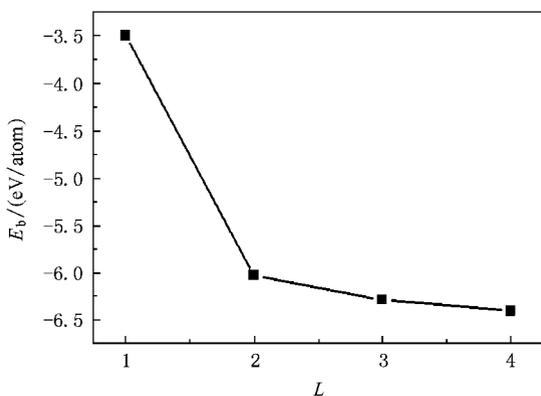


图2 碳原子平均键合能  $E_b$  随着 SiC 表面覆盖碳原子层数  $L$  的变化情况

其中,  $V_{ij}$  表示第  $i$  个原子和第  $j$  个原子的相互作用能,  $N$  表示体系中所包含的原子数.如图2所示,碳原子平均键合能随着碳原子层数  $L$  的增加而增强.特别是,当碳原子覆盖度由一层增至两层时,键合能陡然增加.这说明,在此原子覆盖度下 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面碳原子形成了较稳定的有序结构.我们注意到,此时碳原子的平均键合能约为 -6.1 eV.此值接近于用相同方法计算得到的理想 graphene 结构的平均键合能(约 -6.5 eV).这些结果表明,在适当的退火温度下,6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面能够逐层地形成一层乃至多层稳定的 graphene 结构.

我们研究了退火温度对 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面 graphene 生长的影响.在高温退火的情况下, SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面的碳原子经历了一个由类金刚石相到石墨相的结构转变,形成局部的稳定 graphene 结构.如图3所示的原子形貌图展示了这种结构转变:当退火温度较低时( $T < 1000$  K), SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面碳原子没有出现聚集,基本保持初始时刻的类金刚石结构;当温度大于 1000 K 时,表面碳原子逐渐聚集并开始形成蜂窝状的结构;至温度为 1400 K 时,已能明显地看到局部的 graphene 结构;当退火温度继续升高,这些局部的 graphene 结构将继续保持并逐渐长大.不过,当退火温度较高时( $T > 3000$  K), 6H-SiC 晶体中的硅原子将逐渐扩散至表层碳结构中,破坏了表层的 graphene 结构而逐渐形成碳硅的无序结构.在

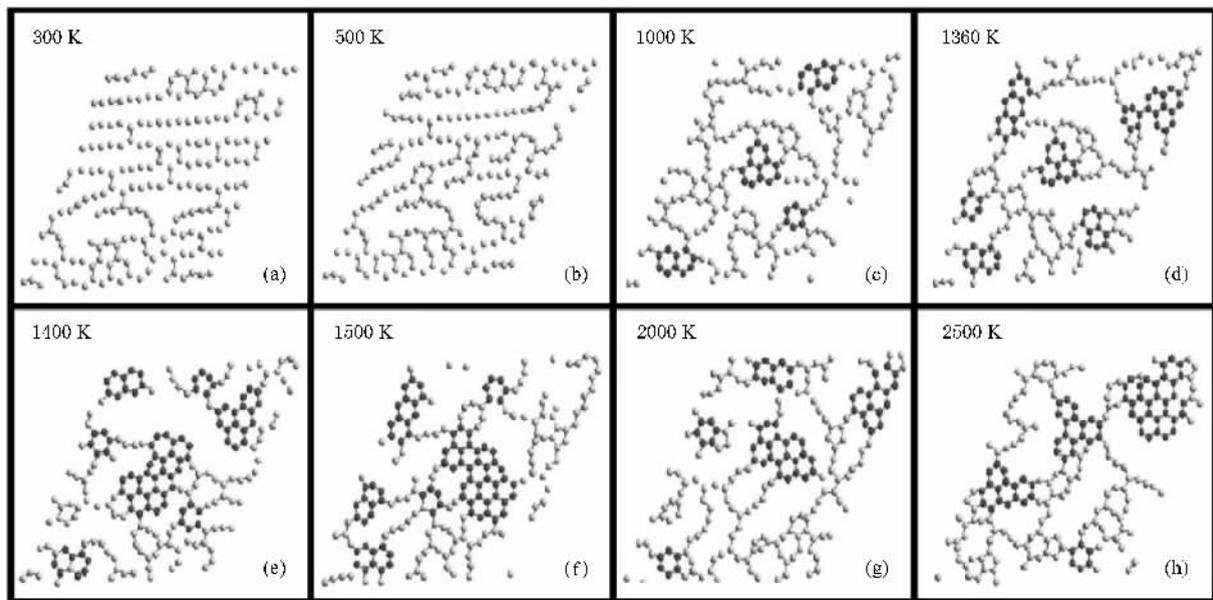


图3 不同退火温度下 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面碳原子的自组织结构形貌(退火前 SiC 表面碳原子覆盖层为 2 层,退火率 1 K/ps.深色原子区域标记为局部 graphene 结构)

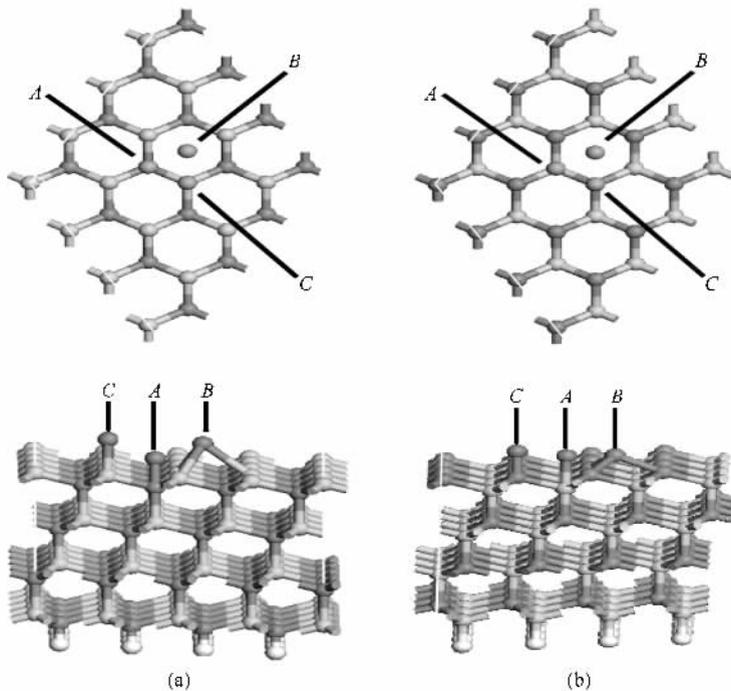


图4 6H-SiC表面碳原子吸附位置示意图 (a)(b)分别为SiC(0001)和(000 $\bar{1}$ )表面的碳原子吸附示意图 A,B,C分别代表碳原子的不同吸附位置)

这一结构转变过程中,当退火温度约为 1400 K 时, SiC(000 $\bar{1}$ )表面的碳原子自组织形成了较稳定的局部 graphene 结构. 这一模拟的转变温度与实验发现的转变温度基本相符(  $T \approx 1080\text{ }^\circ\text{C}$  )<sup>[14]</sup>,但低于用相同方法模拟得到的 6H-SiC(0001)表面 graphene 结构的形成温度(  $T \approx 1450\text{ K}$  )<sup>[19]</sup>. 实验上已观测到, SiC(000 $\bar{1}$ )表面的石墨化温度低于 SiC(0001)表面<sup>[14]</sup>. 这主要是因为(000 $\bar{1}$ )表面与 graphene 的相互作用弱于(0001)表面. 为此,我们通过第一性原理方法分别计算了碳原子在 6H-SiC(0001)表面和(000 $\bar{1}$ )表面的吸附能. 选取图 4 所示的三类吸附位置计算所得的吸附能如表 1 所列. 通过比较,不难发现, SiC(000 $\bar{1}$ )表面对碳原子的吸附作用较弱,有利于表面碳原子自组织结构的形成,从而导致 graphene 形成温度较低. 这较好地解释了实验观测和分子动力学模拟研究的结果.

表 1 6H-SiC 表面不同位置的碳原子吸附能.  
吸附位置为如图 4 所示的 A, B, C 位置

$E_b/\text{eV}$	A	B	C
SiC(0001)	-8.93996	-9.208639	-5.279474
SiC(000 $\bar{1}$ )	-6.858843	-7.711541	-6.373383

为了进一步理解 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面碳原子自组

织结构的转变和 graphene 结构的形成,我们计算了表面碳原子结构的对关联分布函数  $g(r)$ ,其形式可定义为

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i - N_j} \sum_k^{N_i} \frac{n_{kj}(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (2)$$

其中,  $N_i$  表示  $i$  种原子在体系中的总数,  $n_{ik}$  表示以某个  $i$  原子为球心,半径为  $r$  的  $\Delta r$  球壳内所有的  $k$  原子数目. 如图 5 所示,当温度为 300 K 时,对关联分布函数(PCF)所对应的前两个峰值分别出现在原子间距 1.50 Å 和 1.65 Å 处. 这表明在较低的退火温度下, SiC 晶体表面原子结构中主要存在间距约为 1.65 Å 的碳原子结构. 此碳-碳原子间距远大于理想 graphene 结构中的碳键长度(约 1.42 Å),而更接近于金刚石结构中的碳键长度(约 1.55 Å);当退火温度为 500—1000 K 时, PCF 的峰值均出现在 1.50 Å 左右,表明碳原子开始聚集成键;当退火温度大于 1360 K 时, PCF 的峰值位置已处于 1.45 Å 左右,此原子间距已非常接近于 graphene 结构中的碳碳键长(1.42 Å). 这些结果显示,随着退火温度的升高 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )表面碳原子结构逐渐由一种类金刚石相转变为石墨相,形成了稳定的 graphene 结构.

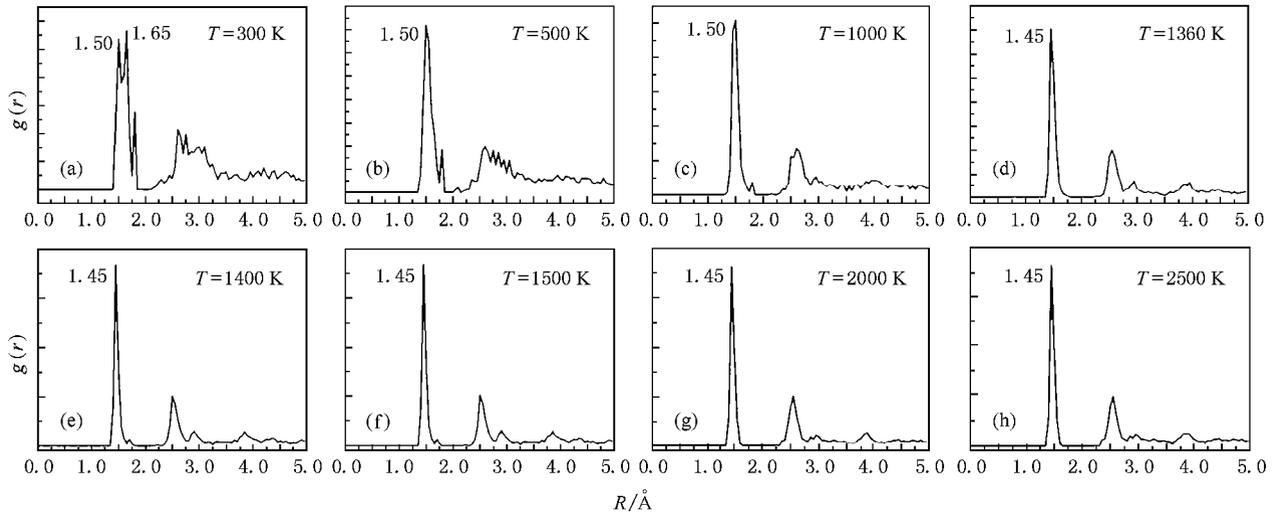


图5 不同退火温度下 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面原子结构中碳原子的对关联分布函数(Pair function correction)

## 4. 结 论

本文采用分子动力学的方法模拟研究了 graphene 在 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面的生长过程及其形貌特征. 研究表明, 经过高温蒸发表面硅原子后, 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面的碳原子能够通过自组织过程生成稳定的局部单原子层 graphene 结构. 研究发现, 随着表面碳原子覆盖度的增加, 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面逐层形成单原子层和双原子层 graphene 结构. SiC(000 $\bar{1}$ )

表面碳原子形成局部 graphene 结构的退火温度约为 1400 K. 该模拟转变温度和实验转变温度 ( $T \approx 1080$  °C) 相近, 且低于 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面的模拟碳化温度 ( $T \approx 1450$  K). 这表明, graphene 在 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面上的生长取决于退火温度和 SiC 表面碳原子的覆盖程度. 而且, 与 (000 $\bar{1}$ ) 面相比, SiC(000 $\bar{1}$ ) 面上 graphene 的生长更加容易和有效. 这些模拟结果将有助于人们更加全面地理解 SiC 晶体表面 graphene 的生长模式和形成机理, 为进一步指导人们在实验中如何控制 graphene 生长及其结构形貌提供理论参考.

- [ 1 ] Lijima S 1991 *Nature* **354** 564
- [ 2 ] Kong J, Chapline M G, Dai H J 2001 *Adv. Mater* (Weinheim, Ger.) **13** 138
- [ 3 ] Wu J S, Wojciech P, Klaus M 2007 *Chem. Rev.* **107** 718
- [ 4 ] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [ 5 ] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [ 6 ] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [ 7 ] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [ 8 ] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson D H, Prud'homme R K, Car R, Saville D A, Aksay I A 2007 *J. Phys. Chem. B* **110** 17
- [ 9 ] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [ 10 ] Forbeaux I, Themlin J M, Debeveret J M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 16396
- [ 11 ] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscane S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [ 12 ] Mallet P, Varchon F, Naud C, Magaud L, Berger C, Veuillen J Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 041403
- [ 13 ] Lauffer P, Emtsev K V, Graupner R, Seyller T, Ley L, Reshanov S A, Weber H B 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155426
- [ 14 ] Forbeaux I, Themlin J M, Debeveret J M 1999 *Surf. Sci.* **442** 9
- [ 15 ] Hass J, Feng R, Millán-Otoya J E, Li X, Sprinkle M, First P N, de Heer W A, Conrad E H, Berger C 2007 *Phys. Rev. B* **75** 214109
- [ 16 ] Mattausch A, Pankratov O 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 076802

- [ 17 ] Martins T B , Miwa R H , Silva A J R , Fazzio A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 196803
- [ 18 ] Varchon F , Feng R , Hass J , Li X , Nguyen B N , Naud C , Mallet P , Veuillen J Y , Berger C , Conrad E H , Magaud L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 126805
- [ 19 ] Tang C , Meng L J , Xiao H P , Zhong J X 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 063505
- [ 20 ] Tersoff J , Ruoff R S 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 676
- [ 21 ] Zang J , Treibergs A , Han Y , Liu F 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 105501
- [ 22 ] Zhang K W , Stocks G M , Zhong J X 2007 *Nanotechnology* **18** 285703

## Growth of graphene structure on $6\text{H-SiC}(000\bar{1})$ : Molecular dynamics study \*

Tang Chao<sup>1,2)†</sup> Ji Lu<sup>1)</sup> Meng Li-Jun<sup>1,2)</sup> Sun Li-Zhong<sup>1,2)</sup> Zhang Kai-Wang<sup>1)</sup> Zhong Jian-Xin<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> *Human Provincial University Key Laboratory of Quantum Engineering and Micro-Nano Energy Technology , Xiangtan 411105 , China )*

<sup>2)</sup> *Department of Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China )*

( Received 3 August 2008 ; revised manuscript received 7 October 2008 )

### Abstract

The growth process of graphene structure on  $6\text{H-SiC}(000\bar{1})$  surface has been studied using the classical molecular dynamics (MD) simulation and the simulated annealing technique. We show that carbon atoms of the  $6\text{H-SiC}(000\bar{1})$  subsurface after sublimation of Si atoms can be self-organized to form local monolayer graphene structures. This process is similar to the formation of graphene on the  $6\text{H-SiC}(0001)$  surface , depending strongly on annealing temperature and coverage of carbon atoms on the  $\text{SiC}(000\bar{1})$  surface. The local graphene structures can be formed on  $6\text{H-SiC}(000\bar{1})$  as the annealing temperature is around 1400 K. This transformation temperature is in good agreement with experimental observations ( 1080 °C ), but is lower than that of growing graphene on  $\text{SiC}(0001)$  surface (  $T \approx 1450$  K ). In addition , not only single layer but also bilayer graphene structure can be formed , associated with the increase of the coverage of carbon atoms on  $\text{SiC}(000\bar{1})$  surface.

**Keywords :** graphene , silicon carbide , molecular dynamics

**PACC :** 6855 , 6820 , 7115Q

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10774127 ) and the Dr Start-up Research Foundation of Xiangtan University ( Grant No.09QDZ08 ).

† E-mail : tang\_chao@xtu.edu.cn