

# WC-Co 硬质合金表面石墨烯沉积生长 分子动力学仿真研究\*

丁业章<sup>1)</sup> 叶寅<sup>1)</sup> 李多生<sup>1)†</sup> 徐锋<sup>2)‡</sup> 朗文昌<sup>3)</sup> 刘俊红<sup>3)</sup> 温鑫<sup>1)</sup>

1) (南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2) (南京航空航天大学机电学院, 南京 210016)

3) (苏州艾钛科纳米科技有限公司, 苏州 215163)

(2022 年 7 月 4 日收到; 2022 年 12 月 16 日收到修改稿)

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. 揭示石墨烯生长中的碳原子沉积、不同长度碳链形成, 以及碳链向多边形转变和石墨烯缺陷愈合及自修复过程. 研究温度和碳沉积速率对高质量石墨烯生长的影响. 模拟结果发现, 低温生长的石墨烯缺陷较多, 质量较低; 高温有助于石墨烯生长, 但是高温会对基底造成损伤, 使生长的石墨烯表面平整度降低. 较高的沉积速率, 获得较高的石墨烯形核率, 分布较为均匀, 但是存在较多的缺陷, 而低的沉积速率有助于碳原子的迁移, 导致碳原子出现团聚, 降低石墨烯质量. 因此, 选择合适的沉积温度和沉积速率有助于生长高质量石墨烯. 仿真优化参数即沉积温度为 1300 K, 沉积速率为 10 ps/C 时, 生长的石墨烯表面平整度较高 ( $RMS = 1.615$ ), 且保持着数目较多的基本单元 ( $N = 71$ ), 质量较好.

**关键词:** 分子动力学, 石墨烯, 硬质合金, 沉积速率

**PACS:** 87.10.Tf, 61.48.Gh, 81.05.Je, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221332

## 1 引言

由  $sp^2$  杂化碳原子组成的石墨烯是一种蜂窝网状的二维纳米结构<sup>[1]</sup>, 具有优异的导热性、拉伸强度和高硬度, 是作为表面保护涂层的理想材料<sup>[2]</sup>. 在石墨烯的众多合成方法中<sup>[3,4]</sup>, 化学气相沉积<sup>[5,6]</sup> (chemical vapor deposition, CVD) 显示了巨大的应用前景<sup>[7,8]</sup>. CVD 法具有较多可调的实验参数, 包括温度、压力、衬底表面、碳源等, 改变任何一个工艺参数都将极大地改变形成石墨烯的质量, 这使

得依赖实验探究生长石墨烯的机理与优化实验设计带来了困难.

硬质合金是以 WC 为基底, Co 作黏结剂, 具有高硬度时保持一定的韧性, 普遍应用于刀具行业. 涂层是提高刀具寿命以及加工精度的有效方法<sup>[9–11]</sup>, 由涂层的材料特性可以分为“硬”涂层和“软”涂层. 其中“硬”涂层, 提高刀具的硬度和良好的化学稳定性; “软”涂层通过与基材表面形成润滑层以降低摩擦系数, 达到降低切削温度的目的. 石墨烯的层状结构切变强度低, 非常适合用于刀具的润滑涂层. Liu 等<sup>[12]</sup>通过高温裂解甲烷在硬质合金表面成功

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51562027, 12062016, 51975287)、江西省重点研发计划重点项目 (批准号: 20201BBE51001)、江西省省级优势科技创新重点团队项目 (批准号: 20181BCB24007) 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](mailto:duosheng.li@nchu.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [xufeng@nuaa.edu.cn](mailto:xufeng@nuaa.edu.cn)

地沉积了石墨烯薄膜,总结了硬质合金中钴含量和甲烷流速对石墨烯生长的影响.研究表明当硬质合金的钴含量为8%时,可以通过调节甲烷流量得到多层石墨烯或石墨烯与a-C:H的混合膜,并指明了石墨烯的形成机制以直接生长为主.

由于实验研究无法得到石墨烯形成过程中的微观结构,模拟计算的作用日益突出,分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟方法可以直观地观察到石墨烯的形成过程<sup>[13]</sup>,是对实验的优化和理论的指导<sup>[14]</sup>.通过建立不同的模型模拟各种材料的沉积过程<sup>[15]</sup>,由模拟结果观察薄膜的生长过程,分析薄膜的结构及形成机理<sup>[16]</sup>.Kametani等<sup>[17]</sup>对类金刚石碳(diamond-like carbon, DLC)膜的沉积过程进行了分子动力学模拟,阐明了残余应力的产生机理,介绍了 $sp^2$ 和 $sp^3$ 与DLC薄膜中残余应力的关系.Nasim等<sup>[18]</sup>模拟了石墨烯薄片在动力学喷涂的过程,研究了石墨烯颗粒在铜基底沉积与石墨烯颗粒大小和冲击速度的关系.Shibuta与Elliott<sup>[19]</sup>通过经典分子动力学模拟,研究了儿种过渡金属作为化学气相沉积碳纳米管生长催化剂的石墨化能力.Xu等<sup>[20]</sup>研究了石墨烯在Ni(111)表面的生长机理,讨论了石墨烯生长过程中,碳原子的沉积、溶解、不同碳链和小石墨烯畴的形成,并且研究了模拟温度和退火时间对形成高质量石墨烯的影响.

本文运用MD模拟研究石墨烯在硬质合金表面的生长过程及机理.通过模拟结果,对实验结果达到预测作用,有助于降低在CVD实验过程中产生的资源消耗<sup>[21]</sup>,缩短实验周期,降低制备成本.本研究使用MD方法模拟石墨烯在硬质合金表面的CVD生长过程,解释了钴在石墨烯生长过程中的作用,研究了CVD参数(温度、气体流速)对生长高质量石墨烯的影响.

## 2 模拟方法

### 2.1 模拟参数

图1为一个 $2.872\text{ nm} \times 2.872\text{ nm} \times 2.259\text{ nm}$ 的WC-Co基底模型,在X, Y方向采用周期性边界,模拟无限表面,在Z方向上采用固定边界,为防止底面产生运动,固定Z方向0—3 Å的原子.系统温度控制采用正则系综(NVT),体系中动力学方程的数值积分用速度(verlet)算法,时间步长为

0.001 ps.选择合适的晶面,有利于石墨烯的生长<sup>[19]</sup>,将空间群为 $P\bar{6}m2$ 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,为降低模拟的时间,将碳氢化合物分子的分解和沉积简化为单个碳原子沉积在WC-Co表面,实际碳源流量用碳原子沉积速率(carbon deposition rate, CDR)表征,使用沉积一个碳原子的时间间隔表示CDR,单位为ps/C,共模拟了300个碳原子沉积过程.模拟设置三种沉积温度(1100, 1300和1500 K),研究温度对石墨烯生长的影响;为研究不同CDR对生长石墨烯的影响,将CDR分别设为2, 5, 10和20 ps/C进行模拟.

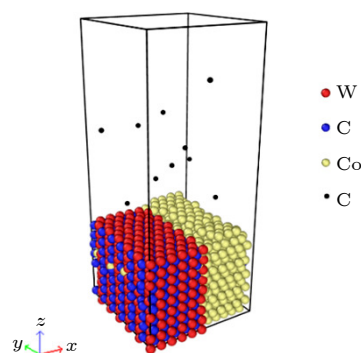


图1 石墨烯在WC-Co表面沉积的模拟模型

Fig. 1. Simulation model of graphene on the surface of WC-Co.

### 2.2 势函数的选择

MD模拟精度由势函数决定<sup>[22]</sup>,反映出硬质合金中各原子之间的相互关系,选择合理的势函数是关键.本研究使用Juslin等<sup>[23]</sup>开发的W-C-H系统分析键序(analytical bond order potential, ABOP)表达WC之间的相互关系<sup>[24,25]</sup>,具体参数见表1;原子嵌入法(embedded atom method, EAM)势<sup>[26]</sup>函数描述Co原子之间的相互作用;由于Airebo势<sup>[27]</sup>可以实现原子键断裂重组,适合模拟石墨烯的沉积生长过程,因此沉积碳原子之间的相互作用由Airebo势描述;硬质合金中WC与Co之间的相互关系,常用Morse势<sup>[28,29]</sup>描述;沉积碳原子与WC、Co之间的作用使用Lennard-Jones(L-J)势<sup>[30]</sup>描述.

ABOP中原子间相互作用的能量由 $E$ 决定:

$$E = \sum_{i>j} f_{ij}^c(r_{ij}) \left[ V_{ij}^R(r_{ij}) - \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2} V_{ij}^A(r_{ij}) \right], \quad (1)$$

其中 $i$ 和 $j$ 为相互作用的原子种类. $f^c$ 为截至函数,

表 1 WC 的 ABOP 使用的拟合参数, W-C 系统的参数取自文献 [23]

Table 1. Fit parameters used by the ABOP of WC, the parameters for the W-C system are taken from Ref. [23].

	W-W	W-C	C-C
$D_0/\text{eV}$	5.41861	6.64	6.0
$r_0/\text{\AA}$	2.34095	1.90547	1.39
$\beta/\text{\AA}^{-1}$	1.38528	1.80370	2.1
$S$	1.92708	2.96149	1.22
$\gamma$	$1.88227 \times 10^{-3}$	$7.2855 \times 10^{-2}$	$2.0813 \times 10^{-4}$
$\alpha/\text{\AA}^{-1}$	0.45876	0.0	0.0
$c$	2.14969	1.10304	330
$d$	0.17126	0.33018	3.5
$h$	-0.27780	0.75107	1.0
$R/\text{\AA}$	3.5	2.8	1.85
$D/\text{\AA}$	0.3	0.2	0.15

其表达式为

$$f^c(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi(r-D)}{2D} \right], & |R-r| < D, \\ 0, & r \geq R + D, \end{cases} \quad (2)$$

$f^c$  可以提供从完全交互到无交互的平滑过渡, 其中  $D$  和  $R$  为可调量,  $r$  为平衡键距.  $V^R$  和  $V^A$  分别是对能量的排斥和吸引值, 由以下式子描述:

$$V^R(r) = \frac{D_0}{S-1} e^{-\beta\sqrt{2S}(r-r_0)}, \quad (3)$$

$$V^A(r) = \frac{SD_0}{S-1} e^{-\beta\sqrt{2/S}(r-r_0)}. \quad (4)$$

其中  $S$  为可调量,  $D_0$  为二聚体结合能,  $r_0$  是  $i$  和  $j$  之间的平衡距离,  $\beta$  由二聚体的基态振荡频率确定. 环境依赖性来自键序参数  $b_{ij}$ :

$$b_{ij} = \frac{1}{\sqrt{1+X_{ij}}}, \quad (5)$$

$$X_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_{ik}^c(r_{ik}) \gamma_{ik} g_{ik}(\theta_{ijk}) e^{\alpha_{ik}(r_{ij}-r_{ik})}, \quad (6)$$

$$g_{ik}(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_{ik}^2}{d_{ik}^2} - \frac{c_{ik}^2}{d_{ik}^2 + (h_{ik}^2 + \cos(\theta_{ijk}))^2}. \quad (7)$$

式中  $k$  是不同于  $i, j$  的元素种类;  $g_{ik}(\theta_{ijk})$  为角函数;  $\theta_{ijk}$  是  $ij$  和  $ik$  之间的键角;  $\gamma_{ik}, c_{ik}, d_{ik}, h_{ik}$  是可调参数;  $\alpha_{ik}$  为约化质量 (reduced mass) 参数.

金属 Co 为密排六方晶体, Co 原子之间的相互作用使用 EAM 势体现 [31], EAM 势在金属微观模拟中采用原子嵌入能和对势能之和表示, 其表达式  $E_i$  为

$$E_i = \sum_i^N F_i \left( \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \right) + \sum_{j > i}^N \varphi_{ij}(r_{ij}), \quad (8)$$

式中, 原子的总能量为  $E_i$ ,  $F_i$  为原子  $i$  的嵌入能量,  $r_{ij}$  为原子  $i, j$  之间的距离,  $\rho_j(r_{ij})$  为  $j$  原子在  $i$  原子产生的电子密度函数,  $\varphi_{ij}$  为原子  $i, j$  之间的对势.

Airebo 势为自适应分子间反应经验键级函数, 可以描述在沉积过程中 C-C 原子之间的相互作用 [32]. Airebo 势包括短程键势、长程作用势和二面角扭转势三部分, 其表达式为

$$E_{\text{Airebo}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{IJ}} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i,j,k} E_{ijkl}^{\text{TORSION}}, \quad (9)$$

式中,  $E_{ij}^{\text{REBO}}$  是 REBO 势, 为短程键势, 描述  $r_{ij} < 2 \text{\AA}$  时的能量;  $E_{ij}^{\text{IJ}}$  是范德瓦耳斯势, 为长程作用势, 描述  $2 \text{\AA} < r_{ij} < r_c$  时的能量 ( $r_c$  为截断距离);  $E_{ijkl}^{\text{TORSION}}$  是二面角扭转势, 可以描述四面体原子中的相互能.

Morse 势具有降低模拟沉积过程中基底元素理想状态的优势, 有助于减小模拟误差:

$$E_{\text{Morse}} = D_0 \left[ e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right] (r-r_c), \quad (10)$$

式中,  $D_0$  为结合能,  $\alpha$  为弹性模量,  $r$  为平衡距离,  $r_c$  为截断距离.

L-J 势为经验二体势函数, 作为一个只考虑两个原子之间相互作用的对势模型, 常用来研究金属原子与碳原子之间的相互作用. L-J 势的表达式为

$$E^{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (11)$$

式中,  $\epsilon$  为势阱深度, 表示原子间的吸引或排斥强度;  $r$  是原子之间的距离;  $\sigma$  是原子间的平衡距离, 原子间势能为零. 对于不同原子的相互作用参数可以通过 Lorentz-Berthelot 混合规则确定 [33]. 图 2 为 1300 K 时, 在弛豫 20 ps 的 WC-Co 势能变化. 本文采用共轭梯度算法对 WC-Co 结构进行能量最小化, 可以看出 WC-Co 的结构势能, 在短时间 (2 ps) 达到稳定.



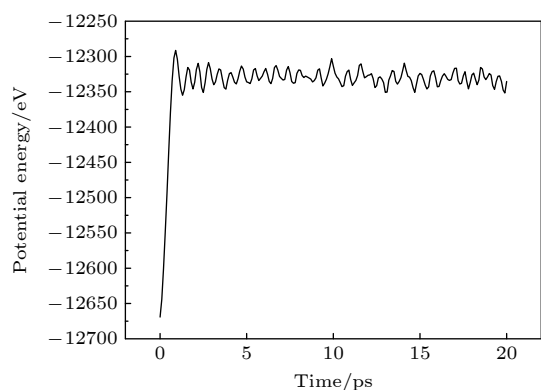


图2 在1300 K时,弛豫20 ps的WC-Co势能变化

Fig. 2. Variation of the potential energy of WC-Co within 20 ps relaxation time at 1300 K.

### 3 模拟结果及讨论

#### 3.1 沉积温度对石墨烯质量的影响

在CVD石墨烯生长实验中,高温有助于石墨烯的生长<sup>[34]</sup>. 因此为研究1100, 1300和1500 K三种不同的沉积温度对石墨烯质量的影响,沉积300个碳原子数,并且设置相同的沉积速率CDR(10 ps/C)进行模拟. 图3为不同温度下,石墨烯的正面及侧面生长过程. 通过统计模拟结果中五元环、六元环和七元环的数目揭示石墨烯的生长质量.

由图3和统计结果可以看出,不同的温度下石墨烯的生长情况. 在图3(a)和图3(b)中,发现在此温度下生长的石墨烯缺陷较多,尺寸较大. 图3(e)和图3(f)中,在高温下和巨大能量的碳原子沉积下,部分Co原子被蒸发,与WC形成较大的高度

差,使得石墨烯产生巨大的变形,并且作为黏结剂的金属钴变少,将降低硬质合金的韧性,不利于实际加工生产.

五元环和六元环是石墨烯中的稳定单元,因此其密度是石墨烯质量的具体表现. 图4为不同温度下,生长石墨烯的质量关系. 其中图4(a)为各温度下生成石墨烯中五元环、六元环和七元环的数目柱状图;图4(b)为五元环和六元环所占的比例和石墨烯均方根粗糙度 (root mean square, RMS). 从图4(a)可以发现,在一定的仿真区域和温度区间内,随着温度的升高,碳环数量逐渐增多;图4(b)黑色折线表示石墨烯的稳定结构五元、六元环随着温度的升高,其所占比例逐渐增大.

石墨烯表面的平整度是石墨烯质量好坏的体现之一. 由RMS表现石墨烯表面的平整度,其表达式为

$$R_s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}, \quad (12)$$

式中,  $R_s$  表示 RMS,  $n$  表示沉积的原子数,  $z_i$  为第  $i$  个原子的  $z$  坐标,  $\bar{z}$  为沉积原子的  $z$  坐标的平均值. RMS 值越大,说明粗糙度越大,则石墨烯越不平整. 图4(b)蓝色折线为各温度下,石墨烯的 RMS 值. 随着温度的升高, RMS 值逐渐变大,在1500 K时,由于钴与碳化钨形成的高度差, RMS 值达到2.6337,表明石墨烯的粗糙度最大,表面不平整.

由图3与图4模拟结果发现,高温会促进碳原子的迁移,有助于生成缺陷少、质量高的石墨烯,

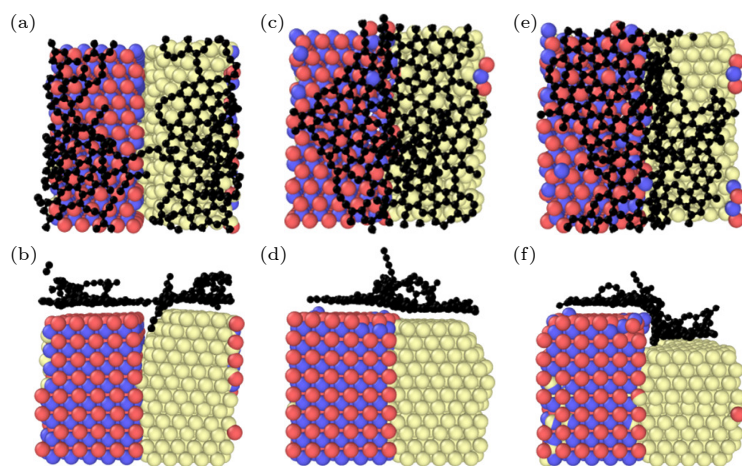


图3 石墨烯在不同温度下的正面及侧面生长情况 (a), (c), (e) 分别为1100, 1300, 1500 K时的俯视图; (b), (d), (f) 分别为1100, 1300, 1500 K时的主视图

Fig. 3. Front and side growth of graphene at different temperatures: (a), (c), (e) Top views at 1100, 1300, 1500 K; (b), (d), (f) front views at 1100, 1300, 1500 K.

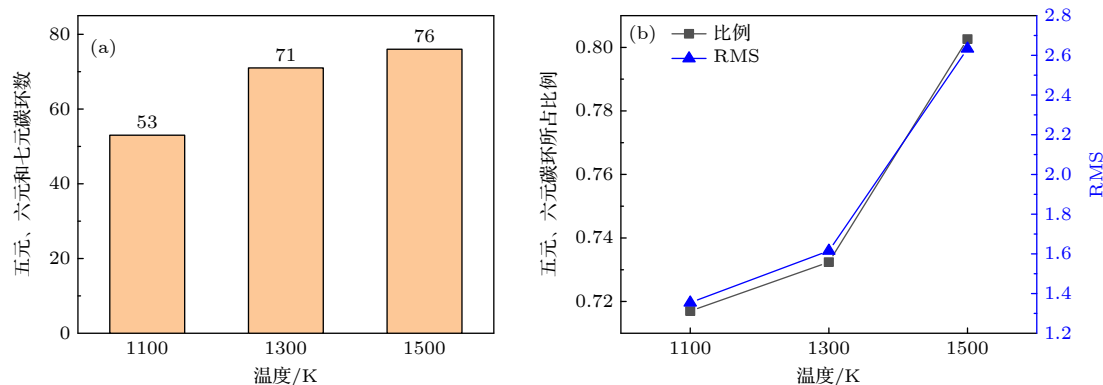


图 4 不同温度下, 生长石墨烯的质量 (a) 不同温度下, 石墨烯中五元、六元和七元碳环数; (b) 黑色折线表示不同温度下, 五元和六元碳环所占的比例; 蓝色折线表示不同温度下, 石墨烯的 RMS 值

Fig. 4. Quality of growing graphene at different temperatures: (a) The number of five, six, and seven-membered carbon rings in graphene at different temperatures; (b) the black broken line represents the proportions of five and six-membered carbon rings at different temperatures; the blue broken line represents the RMS values of graphene at different temperatures.

但是温度过高会损伤基底, 使得石墨烯产生巨大的变形, 整体平整度变差. 在 1300 K 的沉积温度下, 硬质合金的基底没有产生很大的变化, 石墨烯中含有的五元、六元和七元碳环数目较多, 该温度下生成的石墨烯质量也最好.

### 3.2 碳原子沉积速率对石墨烯质量的影响

CVD 制备石墨烯时, 碳流量 (carbon flow rate, CFR) 是生长高质量石墨烯的重要因素<sup>[35]</sup>, 通过模拟 CDR(2, 5, 10, 20 ps/C) 对石墨烯质量的影响, 研究 CFR 对石墨烯质量的关系. 在沉积温度为 1300 K 时, 沉积 300 个碳原子模拟石墨烯的生成. 图 5 显示了不同的 CDR 下, 模拟生长石墨烯的最终模型.

通过图 5(a) 和图 5(b) 可以看出, 在 CDR 为 2 和 5 ps/C 下的石墨烯存在较多的缺陷, 且缺陷尺寸较大. 在图 5(c) 中, CDR 为 10 ps/C 下的模拟结果, 石墨烯缺陷较少, 基底覆盖率较高, 生长的石墨烯质量较高; 如图 5(d) 与图 5(h) 所示, 20 ps/C 的沉积速率下, 碳原子团聚严重, 表面不平整, 石墨烯生长质量变差. 图 6 显示了不同沉积速率下生长的石墨烯质量, 可见, 在沉积速率为 10 ps/C 时, 生长的石墨烯碳环数目最多, 含有的五元、六元碳环所占比例也最高, 可实现高质量石墨烯生长.

结合图 5 和图 6 可得到, 高的 CDR(2, 5 ps/C) 下, 生成的石墨烯由于基底表面存在较多的石墨烯形核密度, 各石墨烯核吸收新碳原子的能力不同, 导致石墨烯存在较多的大环缺陷. 过低的 CDR (20 ps/C) 也不利于石墨烯的生长, 其原因为当沉

积速率慢时, 碳原子在基底表面的石墨烯形核密度小, 新加入的碳原子更容易与石墨烯核相结合, 形成长链或者团聚等缺陷. 在模拟中选择适当的 CDR(10 ps/C), 能提高石墨烯的形核密度, 保持较高的碳原子迁移, 且由于其具有较长的退火时间, 这使得游离的碳原子有足够的时间形成六元环和修复缺陷. 并且石墨烯在形成单层石墨烯结构后, 继续沉积碳原子会继续向上生长. 因此, 选择合适的 CDR 可以得到较高的石墨烯质量.

### 3.3 硬质合金表面石墨烯的生长

综合上述模拟结果, 为获得质量较高的石墨烯, 将模拟温度为 1300 K, CDR 为 10 ps/C, 观察石墨烯在硬质合金表面的生长. 如图 7 所示, 在硬质合金表面石墨烯的生长过程经过了 3.07 ns. 如图 7(a), 在基底表面观察到二元碳、三元碳和部分的长链. 在图 7(b) 中, 长链由于吸收二元碳、三元碳或新沉积的碳原子, 其长度变得更长, 此时也还存在部分的二元碳, 甚至四元碳、五元碳. 如图 7(c) 和图 7(d), 碳链出现“Y”型结构, 随着碳原子的继续沉积, 出现带有分支的长链, 且由于表面吸附和缺陷的存在, 碳链首先出现在 WC 与 Co 界面处. 如图 7(e), 当分支的末端通过键的旋转, 链接在一起时, 就会形成一个碳环或者多边形, 从而形成石墨烯核. 如图 7(f)–(h), 随着碳原子的逐渐沉积, 出现更多的侧链, 以及五元环、七元环或者八元环等常见缺陷<sup>[36]</sup>. 如图 7(i), 在沉积的最后, 石墨烯在硬质合金表面大面积生长.

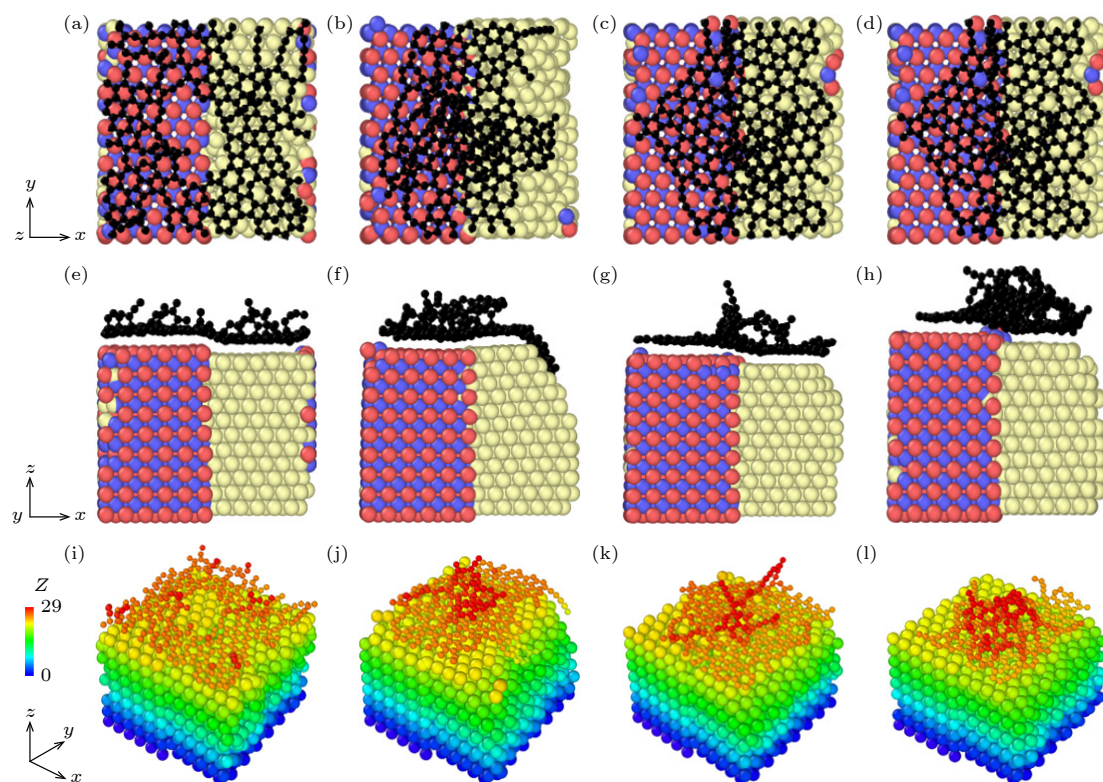


图 5 不同 CDR 下, 生长石墨烯的正视图、侧视图以及三维形貌图 (a), (b), (c), (d) CDR 为 2, 5, 10, 20 ps/C 时的正视图; (e), (f), (g), (h) CDR 为 2, 5, 10, 20 ps/C 时的侧视图; (i), (j), (k), (l) CDR 为 2, 5, 10, 20 ps/C 时的三维形貌图

Fig. 5. Front view, side view and topography of growing graphene under different CDRs: (a), (b), (c), (d) The front views at CDRs of 2, 5, 10, 20 ps/C; (e), (f), (g), (h) the side views at CDRs of 2, 5, 10, 20 ps/C; (i), (j), (k), (l) three-dimensional topography at CDRs of 2, 5, 10, 20 ps/C.

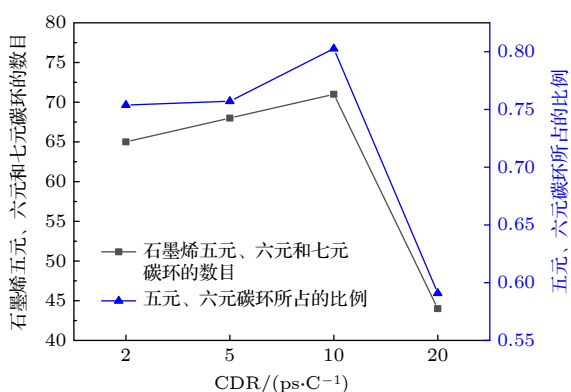


图 6 不同 CDR 下生长石墨烯的碳环数目

Fig. 6. Quality of graphene grown under different CDRs.

模拟可以较好地研究石墨烯在硬质合金表面生长过程, 如图 7 所示. 相对于 C 和 WC 的相互作用, C 和 Co 的相互作用要大, 因此硬质合金中的 Co 对于碳原子的沉积有着至关重要的作用. 通过观察碳原子在硬质合金表面沉积的过程, 可以清楚地看到, 碳原子首先在 WC 与 Co 界面处形成碳链, 并且石墨烯的基本单元六元环也在 Co 表面首先出现, 随后碳原子的加入, 石墨烯逐渐生长延展至

WC 表面. 在此过程中, 金属钴起到催化作用, 有着促进石墨烯生长的重要作用. 这一模拟结果与实验结果 [13,37] 大致相同.

在石墨烯生长过程中, 前期以二元碳、三元碳和五元碳存在. 在高温与自身的动能的驱动下, 此时多元碳具有较高的迁移能力. 在沉积初期, 碳-碳键长为 1.2—1.4 Å 之间, 这比环状的碳键略短, 这表明从碳链到碳环的演变需要大量的能量, 使得碳链旋转、拉伸. 当长链上出现侧链时, 处于“Y”型结构交点的碳原子具有  $sp^2$  结构, 降低了碳链的平均势能 [38]. 由于“Y”型结构的碳链与 WC 的相互作用较小, 使得碳链迁移至在 Co 表面达到稳定 (如图 7(c) 和图 7(d)). 随着侧链的生长, 更容易使得碳链转变为环状结构, 形成石墨烯. 因此, CVD 制备石墨烯时, 高温提供碳-碳键旋转的动能, 合适的 CDR 插入适当数目的碳原子, 更容易形成石墨烯网络, 获得高质量石墨烯.

在模拟的过程中, 可以观察到碳链和常见缺陷, 这些缺陷可以通过碳-碳键的旋转和加入新的



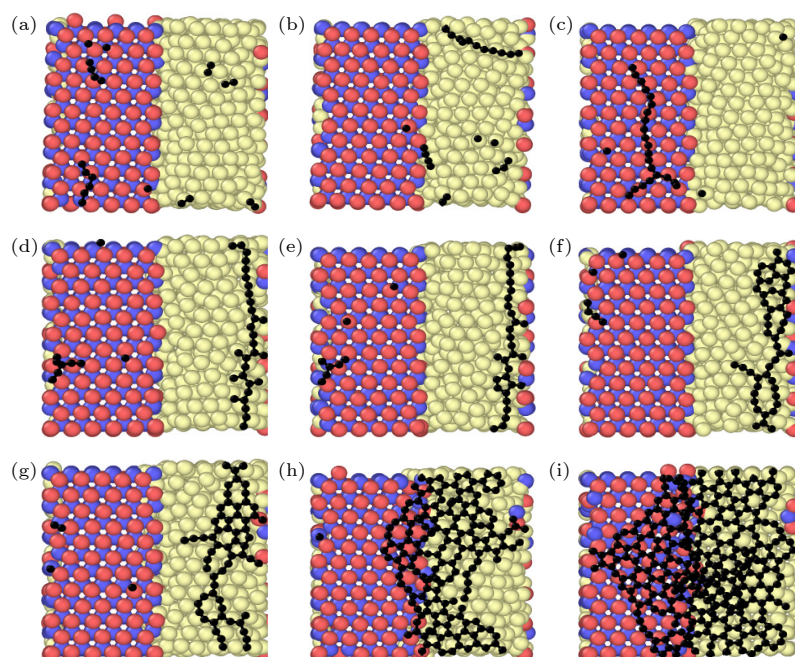


图 7 在不同时间, 在硬质合金表面生长石墨烯的正视图 (a) 0.229 ns; (b) 0.250 ns; (c) 0.264 ns; (d) 0.405 ns; (e) 0.411 ns; (f) 0.587 ns; (g) 0.676 ns; (h) 1.649 ns; (i) 3.070 ns

Fig. 7. Front views of graphene growth on cemented carbide at different times: (a) 0.229 ns; (b) 0.250 ns; (c) 0.264 ns; (d) 0.405 ns; (e) 0.411 ns; (f) 0.587 ns; (g) 0.676 ns; (h) 1.649 ns; (i) 3.070 ns.

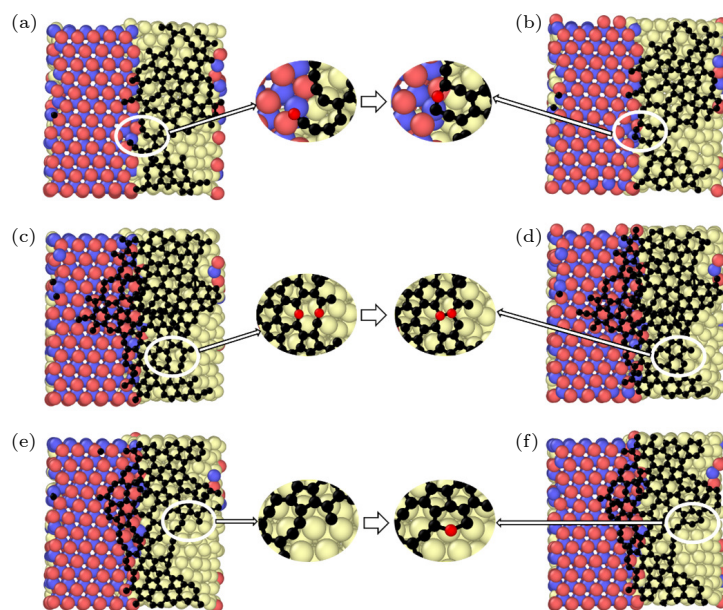


图 8 石墨烯缺陷自修复过程 (a), (b) 碳链旋转过程; (c), (d) 分裂生成过程; (e), (f) 嵌入生成过程

Fig. 8. Graphene defect self-healing process: (a), (b) The carbon chain rotation process; (c), (d) the splitting generation process; (e), (f) the intercalation generation process.

碳原子修复生长石墨烯. 图 8 为石墨烯常见缺陷的自修复过程, 其中红色标识原子为主要成链碳原子. 如图 8(a) 和图 8(b), 侧链通过旋转, 与碳链中的碳原子链接, 形成一个环状结构. 图 8(c) 和图 8(d) 为大环的分裂过程, 一个十元环, 由于内部碳原子

成键, 成为两个六元环. 这种大碳环分裂成为两个六元碳环的过程, 为分裂生成过程. 图 8(e) 和图 8(f) 中, 随着沉积碳原子的加入, 碳原子嵌入碳链与侧链之间形成六元环. 这种由于嵌入新的碳原子形成的六元环过程, 为嵌入生成过程. 这就意味着侧

链、大环会随着沉积变为常见缺陷, 最终愈合形成石墨烯的基本单元.

## 4 结 论

本文模拟研究了石墨烯在硬质合金表面的沉积及生长过程. 在沉积初期, 由于钴的催化, 使得碳原子首先在 Co 表面形成碳链, 之后侧链旋转和碳原子的加入形成石墨烯基本单元和常见缺陷; 随着沉积的进行, 缺陷愈合形成石墨烯, 并且逐渐延展至 WC 表面. 模拟了不同的沉积温度和沉积速率对石墨烯生长的影响, 分析了生长石墨烯碳环的数目和石墨烯平整度的内在关联, 得到以下主要结论:

1) 在不同的沉积温度下, 由统计的基本单元环与 RMS 可知, 高温有助于生成缺陷少、质量高的石墨烯, 但是温度过高会损伤基底, 石墨烯产生巨大的变形, 降低整体平整度. 低温下石墨烯基本单元较少, 质量较差.

2) 不同沉积速率下的石墨烯质量相差较大, 较高的沉积速率下的生长石墨烯具有较多的缺陷, 整体生长较为平整; 较慢的沉积速率下生长的石墨烯, 由于其有较高的迁移率, 发生团聚, 质量较差.

3) 石墨烯在 WC-Co 表面生长模拟发现, 沉积温度为 1300 K、沉积速率为 10 ps/C 时, 石墨烯表面平整度较高 (RMS 为 1.615), 且保持着数目较多的基本单元 ( $N = 71$ ), 质量较好.

## 参考文献

- [1] Barfina M, Montazeri A 2017 *Ceram. Int.* **43** 17167
- [2] Lin K X, Li D S, Ye Y, Jiang W G, Ye Z G, Qin Q H, Zou W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 246802 (in Chinese) [林奎鑫, 李多生, 叶寅, 江五贵, 叶志国, Qin Qinghua, 邹伟 2018 物理学报 **67** 246802]
- [3] 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
- [4] Kumar N, Salehiyan R, Chauke V, Joseph Botlhoko O, Setshedi K, Scriba M, Masukume M, Sinha Ray S 2021 *FlatChem* **27** 100224
- [5] Manawi Y M, Ihsanullah, Samara A, Al-Ansari T, Atieh M A 2018 *Materials* **11** 822
- [6] Shi Q, Tokarska K, Ta H Q, Yang X, Liu Y, Ullah S, Liu L, Trzebiecka B, Bachmatiuk A, Sun J, Fu L, Liu Z, Rüttmeli M H 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1902024
- [7] Dong Y, Guo S, Mao H, Xu C, Xie Y, Deng J, Wang L, Du Z, Xiong F, Sun J 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 238
- [8] Kim S, Shin S, Kim T, Du H, Song M, Lee C W, Kim K, Cho S, Seo D H, Seo S 2016 *Carbon* **98** 352
- [9] Sein H, Ahmed W, Rego C A, Jones A N, Amar M, Jackson M, Polini R 2003 *J. Phys. Condens. Matter.* **15** S2961
- [10] Tian Q, Huang N, Yang B, Zhuang H, Wang C, Zhai Z, Li J, Jia X, Liu L, Jiang X 2017 *J. Mater. Sci. Technol.* **33** 1097
- [11] Kim J S, Park Y M, Bae M K, Kim C W, Kim D W, Shin D C, Kim T G 2018 *Mod. Phys. Lett. B* **32** 1850236
- [12] Liu K, Ren E, Ma J, Cao Y, Du J, Ming W, Li X, Li B 2020 *J. Mater. Sci.* **55** 4251
- [13] Li J J, Li D S, Hong Y, Zou W, He J J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 217101 (in Chinese) [李锦锦, 李多生, 洪跃, 邹伟, 何俊杰 2017 物理学报 **66** 217101]
- [14] Wang Z, Li G L, Wang H D, Xu B S, Kang J J 2014 *Mater. Rev.* **28** 91 (in Chinese) [王泽, 李国禄, 王海斗, 徐滨士, 康嘉杰 2014 材料导报 **28** 91]
- [15] Yan C, Duan J H, He X D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8807 (in Chinese) [颜超, 段军红, 何兴道 2010 物理学报 **59** 8807]
- [16] Rong Y, Zhang L, He H 2021 *Thin Solid Films* **732** 138778
- [17] Kametani N, Nakamura M, Yashiro K, Takaki T 2022 *Comput. Mater. Sci.* **209** 111420
- [18] Nasim M, Vo T Q, Mustafi L, Kim B H, Lee C S, Chu W S, Chun D M 2019 *Comput. Mater. Sci.* **169** 109091
- [19] Shibuta Y, Elliott J A 2009 *Chem. Phys. Lett.* **472** 200
- [20] Xu Z, Yan T, Liu G, Qiao G, Ding F 2016 *Nanoscale* **8** 921
- [21] Bai Q S, Dou Y H, He X, Zhang A M, Guo Y B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226102 (in Chinese) [白清顺, 宴昱昊, 何欣, 张爱民, 郭永博 2020 物理学报 **69** 226102]
- [22] Edin E, Blomqvist A, Lattemann M, Luo W, Ahuja R 2019 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **85** 105054
- [23] Juslin N, Erhart P, Träskelin P, Nord J, Henriksson K O E, Nordlund K, Salonen E, Albe K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123520
- [24] Petisme M V G, Gren M A, Wahnström G 2015 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **49** 75
- [25] Feng Q, Song X Y, Xie H X, Wang H B, Liu X M, Yin F X 2017 *Mater. Design.* **120** 193
- [26] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [27] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [28] Morse P M 1929 *Phys. Rev.* **34** 57
- [29] 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]
- [30] Jones J E 1924 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **106** 463
- [31] Pun G P P, Mishin Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134116
- [32] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 783
- [33] Cao Q, Chen Y, Shao W, Ma X, Zheng C, Cui Z, Liu Y, Yu B 2020 *J. Mol. Liq.* **319** 114218
- [34] Li N, Zhen Z, Zhang R, Mu R, Xu Z, He L 2022 *Vacuum* **196** 110750
- [35] Yan H, Yang H, Lin S, He J, Zhang M, Li H 2021 *Thin Solid Films* **736** 138921
- [36] Batzill M 2012 *Surf. Sci. Rep.* **67** 83
- [37] Yu X, Zhang Z, Liu F, Pei J X, Tian X Y 2019 *J. Alloys Compd.* **806** 1309
- [38] Zhang L, Zhu Y C, Teng W R, Xia T, Rong Y, Li N, Ma H Z 2017 *Comput. Mater. Sci.* **130** 10



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

Ding Ye-Zhang<sup>1)</sup> Ye Yin<sup>1)</sup> Li Duo-Sheng<sup>1)†</sup> Xu Feng<sup>2)‡</sup>  
 Lang Wen-Chang<sup>3)</sup> Liu Jun-Hong<sup>3)</sup> Wen Xin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (School of Materials Science and Engineering, Nanchang HangKong University, Nanchang 330063, China)

<sup>2)</sup> (School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

<sup>3)</sup> (Suzhou Ion-tech Nano Technology Co., Ltd, Suzhou 215163, China)

( Received 4 July 2022; revised manuscript received 16 December 2022 )

## Abstract

In this paper, molecular dynamics is used to simulate the self-assembly of carbon atoms and the growth of graphene on the surface of cemented carbide, which has some advantages, such as reducing manufacturing costs, shortening the experimental cycle, and optimizing the preparation parameters of graphene. A proper potential function is designed to simulate the formation of graphene on the WC (10 $\bar{1}$ 0) surface and Co (0001) surface by a single carbon atom. The growth process of graphene, such as the deposition of carbon atoms, the formation of carbon chains with different lengths, the transformation about carbon chains into polygons, and the basic units and natural defects of graphene are investigated in detail. Three processes of self-repair of graphene defects, including carbon chain rotation, splitting and embedding, are described respectively. The effects of temperature and carbon deposition rate on the growth of high-quality graphene are also studied. The simulation results show that at low temperature, the mobility of carbon atoms is low and grown graphene contains a lot of defects, and the coverage of the substrate is low, which leads to low quality graphene to be prepared. High temperature promotes the migration of carbon atoms and helps to grow high quality graphene. However, high temperature can cause damage to the substrate and reduce the flatness of the growing graphene. At a higher deposition rate, the nucleation rate of graphene is higher and the distribution is more uniform. However, due to the different ability of each graphene nucleus to absorb carbon atoms, there are many macrocyclic defects in the graphene. The low deposition rate has a longer annealing time, which excessively stimulates the migration of carbon atoms. It leads to the aggregation of carbon atoms and reduce the quality of graphene. The proper deposition rate can ensure the nucleation density of graphene, and at the same time, it has enough time to form six membered rings and repair defects, which is conducive to the formation of the high quality graphene. Therefore, it is significantly important to design the appropriate deposition temperature and deposition rate for the growth of high-quality graphene. After optimizing the simulation parameters, high-quality graphene is successfully grown at 1300 K deposition temperature and 10 ps/C deposition rate.

**Keywords:** molecular dynamics, graphene, cemented carbide, deposition rate

**PACS:** 87.10.Tf, 61.48.Gh, 81.05.Je, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221332

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51562027, 12062016, 51975287), the Key Project of Key Research and Development Program of Jiangxi Province, China (Grant No. 20201BBE51001), the Advantage Technology Innovation Team of Jiangxi Province, China (Grant No. 20181BCB24007), 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](mailto:duosheng.li@nchu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [xufeng@nuaa.edu.cn](mailto:xufeng@nuaa.edu.cn)

## WC-Co硬质合金表面石墨烯沉积生长分子动力学仿真研究

丁业章 叶寅 李多生 徐锋 朗文昌 刘俊红 温鑫

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

Ding Ye-Zhang Ye Yin Li Duo-Sheng Xu Feng Lang Wen-Chang Liu Jun-Hong Wen Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 068703 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221332

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221332>

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>

#### 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>

#### 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>

#### 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>

#### 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>