石墨烯在铜表面生长的多尺度理论研究

李湃, 李震宇*

中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: zyli@ustc.edu.cn

2018-09-01 收稿, 2018-09-24 修回, 2018-09-30 接受, 2018-10-31 网络版发表

国家自然科学基金(21173202)资助

摘要 石墨烯作为一种重要的二维材料有广泛的应用前景, 它可以通过在铜表面生长来大规模制备. 为了研究生长机理, 首先要通过第一性原理计算给出各碳氢物种在铜表面的稳定性和基元过程的动力学信息; 然后结合动力学蒙特卡洛模拟, 可以进一步得到不同条件下石墨烯生长的主要动力学路径. 本文将简要介绍该多尺度模拟研究方法以及运用该方法揭示的铜表面石墨烯生长机理.

关键词 石墨烯生长, 化学气相沉积, 动力学蒙特卡洛模拟, 供给物种

铜表面的化学气相沉积(CVD)生长法被认为是石墨烯制备方案中一种能兼顾质量与产量、极有前景的方法^[1-3]. 通常, 甲烷和氢气被通入高温炉中, 在铜表面沉积分解, 并进一步生成大面积的石墨烯. 高温条件使得人们难以从实验上原位观测生长过程中各物种的浓度, 也难以确认哪些碳氢物种是石墨烯边缘的主要贴附单元. 因此, 石墨烯生长的微观机理并不清楚, 一些实验观测现象长期无法得到解释. 例如, 对单晶铜表面物理气相沉积石墨烯这样的模型系统, 实验发现Cu(111)表面的速控步为碳扩散^[4], 而Cu(100)表面的速控步为碳贴附^[5]. 同时, 氢气是CVD生长过程的副产物, 实验中却需要额外通入氢气石墨烯才能生长^[6].

以前的研究中, 人们认为甲烷在铜表面逐步脱氢至碳原子, 然后碳原子作为构建单元, 拼合成为石墨烯^[7]. 理论计算表明碳原子在石墨烯扶手椅形边缘的贴附能垒低于锯齿形边缘, 基于碳原子作为构建单元的假设将得出最后长成的石墨烯岛是锯齿形边的正六边形的结论^[8,9]. 然而最近的研究表明, 甲烷在铜表面的逐步脱氢过程都是吸热反应且伴随有较

高能量势垒^[10,11], 特定条件下CH相比单碳具有更好的稳定性^[12], 实验上也有间接的证据表明CH可能是高氢分压下的主要贴附物种^[13]. 如果进一步考虑碳的多聚体, 人们发现碳二聚体有很好的热稳定性^[14]. 在实际生长过程中, 甲烷逐步分解后可以通过复合反应形成不同氢饱和程度的碳二聚体、三聚体甚至多聚体等碳氢物种. 哪些物种是生长过程中浓度最高、对石墨烯生长贡献最大的物种等问题还没有明确的答案.

理论上, 对于碳氢物种浓度的研究多采用热力学方法, 以反应物(甲烷、氢气)或者生成物(石墨烯)的自由能为参考, 计算得到碳、氢元素的化学势, 并以此计算碳氢物种的形成能和相对浓度^[12,14,15]. 在这样的分析中, 已经假设所有的中间物种与作为参考的反应物或者产物在整个生长过程中都达到了化学平衡. 然而, 在石墨烯生长所涉及到的基元步骤中, 很多都伴随有较高的反应能垒. 因此, 用一个恒定的碳化学势去衡量所有碳氢物种的浓度关系可能并不是一个很好的近似.

第一性原理计算结合动力学蒙特卡洛(KMC)的

引用格式: 李湃, 李震宇. 石墨烯在铜表面生长的多尺度理论研究. 科学通报, 2018, 63: 3419–3426

Li P, Li Z Y. Multiscale theoretical studies of graphene growth on copper surfaces (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3419–3426, doi: 10.1360/N972018-00905

多尺度模拟方法, 可以将高精度的基元反应能垒运用于第一性原理分子动力学模拟所无法研究的时间和空间尺度上, 以较小的计算代价得到大尺度的动力学信息. 通过对KMC算法进行优化后, 该方法可应用于石墨烯生长, 分析衬底表面各碳氢物种的浓度, 确定石墨烯生长的主要构建单元, 并给出不同条件下石墨烯生长的微观机理^[16,17].

1 KMC模型

KMC是一类模拟体系状态随时间演化的蒙特卡罗方法^[18,19]. KMC模拟依赖于对系统状态变化的离散化, 离散以后体系状态的变化被抽象为不同的反应事件, 不同事件发生的概率正比于反应速率. 后者一般可以通过第一性原理计算反应能垒结合过渡态理论得到. 在任意状态下, 依据各反应事件发生的概率, 从该状态下所有可能发生的事件中选取一个事件发生, 并对应更新当前的系统状态. 对于二维材料生长, 可以将衬底表面网格化, 每个网格代表一个金属表面可被其他物种吸附的占据位. 所有位置的占据状态即当前的系统状态, 任意可能引起占据状态变化的事件组成当前系统状态的事件列表. 在石墨烯生长的研究中, Cu(111)表面被映射到一个正交网格, 每个格点代表一个可被碳氢物种占据的位置^[20], 每个网格点的近邻坐标由 x 的奇偶性决定(图1).

除气体解离吸附的事件外, 所有事件的反应速率由Eyring公式求得:

$$r(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

式中, E_a 是反应能垒, k_B 是玻尔兹曼常数, h 是普朗克常数, T 为反应温度, $k_B T/h$ 作为指前因子. 对于气体的

吸附, 依照理想气体近似, 在温度 T 和压强 P_{gas} 下, 气体的吸附概率为

$$r_{\text{gas}}^{\text{ad}}(T, P_{\text{gas}}) = S_{\text{gas}}(T) \frac{P_{\text{gas}} A}{\sqrt{2\pi m_{\text{gas}} k_B T}}, \quad (2)$$

其中, A 是面积, m_{gas} 是气体分子质量, S_{gas} 是黏附系数. 后者依赖于气体在铜表面的解离吸附能垒 E_a , 气体及其吸附过渡态的配分函数:

$$S_{\text{gas}}(T, P_{\text{gas}}) = f_{\text{gas}}^{\text{ad}}(T) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

$$f_{\text{gas}}^{\text{ad}}(T) = \frac{q_{\text{TS}}}{q_{\text{gas}}} = \frac{q_{\text{TS}}^{\text{vib}}}{q_{\text{gas}}^{\text{trans, 2D}} q_{\text{gas}}^{\text{int}}}, \quad (4)$$

其中, q_{TS} 和 q_{gas} 分别为氢气过渡态和气态下的配分函数. “vib”, “trans, 2D”和“int”分别表示振动、二维平动及内部(包含振动和转动)配分函数部分. 利用第一性原理计算吸附过渡态能垒及相关态的配分函数, 代入上式得到甲烷和氢气在1300 K温度下的吸附概率为

$$r_{\text{CH}_4}^{\text{ad}} = 8.74 \times 10^{-3} \times P_{\text{CH}_4} [s^{-1}], \quad (5)$$

$$r_{\text{H}_2}^{\text{ad}} = 3570 \times P_{\text{H}_2} [s^{-1}], \quad (6)$$

式中, P 的单位为Torr(1 Torr $\approx$ 133.32 Pa), s^{-1} 为吸附概率单位, 即秒的倒数. 可以看到, 相同气体分压下, 氢气的吸附速率远大于甲烷.

第一性原理计算结果显示, 氢原子在铜(111)表面有极高的扩散速率. 如果在KMC模拟中将氢原子与其他碳氢物种等同考虑, 那么模拟中大多数被选择的事件将是氢原子的扩散. 为了提高KMC模拟效率, 我们引入了平均场近似来处理氢原子^[17]. 在KMC程序中, 如果仅记录吸附氢原子的总数目 N_{H} 而不记录各个氢单原子的具体位置, 就可以避免将氢

图1 (网络版彩色)KMC模型. (a) 铜表面Hollow位与网格的一一映射关系. (b), (c) 近邻关系. 深色点的3个最近邻点(淡色点表示)取决于深色点 x 坐标的奇偶性. (d) 铜表面存在石墨烯岛的KMC模型示意图, 石墨烯边缘可设为锯齿形或者扶手椅形^[17]

Figure 1 (Color online) KMC lattice model. (a) The mapping rule from Cu(111) surface hollow sites to grid coordinates. Neighboring sites (blue) of a specific site (red) with an (b) even or (c) odd x coordinate. (d) KMC model with a graphene island shown by the dark gray area, where the edges can be set to either zigzag or armchair according to the purpose of the simulation^[17]

单原子扩散列入事件列表. 对于有氢单原子的产生或者消耗的反应, 可以按如下规则相应地更新 N_H 的值: (1) 氢气吸附, $N_H=N_H+2$; (2) 氢气解吸附, $N_H=N_H-2$; (3) $C_xH_y \rightarrow H+C_xH_{y-1}$, $N_H=N_H+1$; (4) $C_xH_y+H \rightarrow C_xH_{y+1}$, $N_H=N_H-1$.

这样, 以氢单原子为反应物的事件的发生概率将依赖于氢的浓度 $[H]$. 衬底表面发生氢气解吸附的概率可写为

$$P = S \times [H]^2 \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = \frac{N_H \times N_H}{S} \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (7)$$

式中, S 为铜表面可占据位数. 类似地, 一个碳氢物种发生 $C_xH_y+H \rightarrow C_xH_{y+1}$ 反应的概率为

$$P = [H] \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = \frac{N_H}{S} \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right). \quad (8)$$

这就是平均场近似加速的KMC模型.

2 无氢参与的石墨烯生长

利用电子束加热石墨棒在铜表面实现碳原子物理气相沉积生长石墨烯的方法中, 铜表面仅存在碳原子及其多聚体, 不涉及氢原子^[6]. 这种方法虽然不是最广泛研究的石墨烯生长方法, 却为我们提供了一个更简单的理论研究对象. 前述多尺度模拟方法将首先应用于这种简单体系, 然后推广至含氢的石墨烯CVD生长研究中.

第一性原理计算表明, 碳原子在Cu(111)表面的最稳定占据位为次表层的八面体位^[14,21~23]. 定义吸附形成能 $E_{\text{form}}=(E_{\text{C+surf}}-nE_{\text{C}}-E_{\text{surf}})/n$, 其中 $E_{\text{C+surf}}$, nE_{C} 和 E_{surf} 分别为吸附系统、真空中碳原子及纯铜表面体系能量, n 为碳原子数目. 碳原子在次表层的形成能为 -5.58 eV, 比它在表层的吸附要低约 0.40 eV. 碳原子从表层到次表层的扩散几乎是无能垒的过程, 而它在次表层相邻八面体位间的扩散则有 0.50 eV的能垒^[16,23]. 碳原子在石墨烯边缘贴附的总能垒高达 1.27 eV. 因此, 碳原子在石墨烯边缘的贴附比它在铜表面的扩散要难发生. 这使得实验上观测到的Cu(111)表面上扩散限制型生长很难基于碳原子贴附来理解.

碳二聚体具有很好的热稳定性, 它的最稳定吸附位在表层^[16]. 碳二聚体在Cu(111)表面的形成能比碳原子低 1.05 eV, 2个碳原子复合成为1个碳二聚体仅需克服 0.30 eV的能垒. 碳二聚体在Cu(111)面的扩散能垒为 0.49 eV, 与碳原子相似. 它在石墨烯边缘

的贴附能垒为 0.58 eV, 远低于碳原子. 碳三聚体的形成能与碳二聚体接近(图2), 它可由单碳和碳二聚体复合形成, 该过程具有较高能垒(1.15 eV).

在一般实验条件下, 碳二聚体以其高的热稳定性, 相比单碳和碳三聚体具有更高的浓度. 通过解简单的速率方程得到的稳态浓度也证实了这一点^[16]. 如果需要得到平均场近似以外的信息则需要引入KMC模拟. 在该模拟中, Cu(111)表面放置有一个小的石墨烯岛, 碳原子、碳二聚体以及碳三聚体在铜表面自由扩散及反应. 同时, 这些碳物种都可以贴附到石墨烯边缘. 所有反应能垒取自第一性原理计算结果. 模拟结果表明, 碳二聚体确实是最主要的石墨烯生长供给物种. 另外, 在石墨烯岛周围观测到明显的碳浓度梯度, 即靠近石墨烯岛的位置碳浓度更低(图3). 这是一种典型扩散控制现象, 在实验中也有被观测到^[4]. 扩散是速控步时, 石墨烯边缘附近会形成明显的碳消耗区. 在KMC模拟中人为增大碳二聚体的贴附势垒后, 该浓度梯度即会消失. 这一结果表明碳二聚体是主要供给物种且直接导致了扩散控制的生长的行为.

3 石墨烯CVD生长

石墨烯CVD生长过程中, 进料气体一般为甲烷和氢气^[6]. 氢元素的引入使得铜表面可能存在的物种类型大大增加. 想要实现这种复杂环境的KMC模拟, 就需要第一性原理提供更多的基元反应信息. 另

图2 (网络版彩色)碳原子、碳二聚体及碳三聚体在铜表面的动力学行为. 1+1表示2个碳原子形成碳二聚体的最小能量路径, 1+2对应于1个单碳和1个碳二聚体形成1个碳三聚体的过程^[16]

Figure 2 (Color online) Potential energy profiles of monomer, dimer, and trimer diffusion on Cu(111) and Cu(100) surfaces. In the two shaded intermediate regions, the minimum energy paths for combination of two monomers (1+1) and one dimer plus one monomer (2+1) are plotted^[16]

图3 (网络版彩色)Cu(111)表面碳浓度分布图, 平均碳浓度为 0.024. 虚线两端为两相邻石墨烯岛. (a) 正常KMC结果; (b) 人为提高碳二聚体扩散能垒后的结果^[16]

Figure 3 (Color online) (a) Spatial distribution of the simulated steady-state carbon concentration, as well as its line scan between two neighboring islands, on Cu(111) at the coverage of a 0.024 monolayer. (b) Same as in (a), but with an artificially high dimer attachment barrier^[16]

外, 在不包含氢的情况下, 石墨烯边缘为简单的金属钝化边缘, 即石墨烯边缘向下弯曲与Cu(111)表面直接成键(图4). 在氢元素存在的情况下, 石墨烯边缘有可能形成平行于铜表面的氢饱和结构^[24]. 考虑到氢气的吸附概率远大于甲烷, 石墨烯边缘构型可近似认为仅取决于表面氢原子浓度和氢原子在石墨烯边缘的贴附脱附动力学, 后者可以通过第一性原理计算得到. 在不同氢饱和度的石墨烯边缘位上, 氢的贴附脱附势垒不尽相同. 总体来看, 边缘饱和度高的位置, 氢贴附后能量下降更多^[17]. 利用氢原子相关基元反应能垒信息结合氢气在表面吸附脱附速率构造的KMC模型, 可以模拟得到稳态情况不同氢分压下石墨烯边缘结构. 如图5所示, 在极低氢分压下, 石墨烯边缘氢饱和度很低, 主要为金属钝化结构; 随着氢分压增大, 石墨烯边缘饱和度升高, 逐渐过渡到完全氢饱和结构. 这与文献中仅考虑氢化学势的结果存在明显差异^[25].

有了石墨烯边缘结构信息, 就可以考察主要含碳物种在石墨烯边缘的贴附过程. 第一性原理计算可以得到Cu(111)表面碳氢物种所涉及的基元过程能垒及反应速率, 结合气体表面吸附概率的计算结果即可构建KMC模型来进行更大空间尺度的模拟. 涉及的事件及其反应能垒和反应速率如表S1所示(气体吸附速率按式(2)计算).

KMC模型采用了满足周期性边界条件的2000×2000网格表示Cu(111)面. 为了加速KMC过程, 对吸附氢原子引入了仅记录粒子密度的平均场近似. KMC结果表明, 一般实验条件下, Cu(111)表面的氢原子是浓度最高的物种. 碳二聚体和CH分别是低氢

图4 (网络版彩色)Cu(111)表面上的石墨烯边缘构型. (a) 金属钝化的锯齿形边缘; (b) 金属钝化的扶手椅形边缘; (c) 氢饱和的锯齿形边缘; (d) 氢饱和的扶手椅形边缘

Figure 4 (Color online) Graphene edge structures on Cu(111) surface. (a) Metal-passivated zigzag edge; (b) metal-passivated armchair edge; (c) H-saturated zigzag edge; (d) H-saturated armchair edge

分压和高氢分压条件下浓度最高的含碳物种, 同时也分别是两种条件下净贴附频率最高的物种, 即最主要的石墨烯生长中间物种. 相比氢分压, 甲烷分压对各物种浓度占比影响不大. 此外, KMC模拟包含了具体的反应路径信息, 统计所有事件的发生频次, 就可以得到石墨烯生长的主要动力学路径. 从图6可以清楚看到, 在该分压条件下, 碳二聚体是主要的生长中间物种. 它本身有两个来源, 一方面是单碳的复合, 另一方面是2个CH物种复合然后两次脱氢. 这两条路径贡献了几乎等量的碳二聚体. 这样的非平衡

图5 (网络版彩色)石墨烯边缘氢饱和度随氢气分压变化的关系图。三角形和菱形分别代表锯齿形和扶手椅形边缘氢饱和度。插图为石墨烯锯齿形边缘饱和位点随氢分压变化的关系。深色和浅色分别代表金属钝化和氢饱和构型^[17]

Figure 5 (Color online) Average H coverage of zigzag and armchair graphene edges under different H_2 partial pressures. Inset: distribution of hydrogen atoms at zigzag graphene edges in a typical KMC snapshot after the equilibrium is reached, where H_2 pressures are marked in Torr. Light green represents H-saturated sites, and dark-cyan represents metal passivated sites^[17]

稳态图像,很难通过其他模拟方法得到。

计算表明,在氢饱和的石墨烯边缘,含碳物种的脱附更难。因此,实验上提供额外的氢气可以增加生长过程中的氢分压。氢分压增加后石墨烯边缘的氢饱和度更高,边缘的含碳物种更难脱附,因此边缘稳定性变高,从而促进石墨烯生长。石墨烯边缘完全氢饱和以后再增高氢分压则会由于碳与氢的反应阻碍石墨烯生长。实验上也确实观测到石墨烯生长速

率随着氢分压增加先变快然后变慢的过程^[6]。

4 总结与展望

第一性原理计算结合KMC的多尺度模拟方法,利用了高精度的能垒信息,将连续的动力学过程抽象成离散的事件。这种时间尺度上的粗粒化模型使得长时间复杂过程的模拟成为可能。我们将这种方法应用于石墨烯生长,确认了不同条件下的主要贴附物种,还给出了从甲烷到石墨烯的完整动力学路径。我们相信这种方法不仅可以应用于石墨烯等单质材料生长,也能用来研究其他多元二维材料,如二硫化钼的生长^[26]。当然,元素越多,中间物种越多,重要的基元过程也会增加,这就大大增加了第一性原理计算量以及KMC模型构建难度。在多元材料生长机理研究中需要回答的新的科学问题包括:多元二维材料通常不是理想的平面结构,褶皱对与表面的相互作用以及生长动力学有什么影响?多元二维材料往往有多个可能的物相,不同相之间的稳定性竞争在生长过程中如何控制?

从方法发展的角度来说,二维材料生长机理研究中也还存在许多挑战。其中一个重要的调整是高温下金属衬底表面结构弛豫的描述。比如,在石墨烯生长温度下铜表面接近于熔化状态,原子排布较混乱。如果考虑这种结构弛豫,抽象出离散的表面点阵模型变得十分困难。在极端情况下,必须直接进行分

图6 (网络版彩色)包含碳氢物种贴附脱附事件的KMC模拟中的事件统计。KMC模拟中甲烷分压设为10 Torr,氢分压设为0.1 Torr。标有小写字母g的物种为气态物种^[17]

Figure 6 (Color online) Occurring times of different events in a KMC trajectory with the H_2 and CH_4 pressures to be 0.1 and 10 Torr, respectively. Diffusion on the surface and H_2 adsorption/desorption are not shown. Gas phase species are marked with a “g” character in parentheses^[17]

子动力学模拟来开展研究. 这时, 发展高效而精确的经验模型来描述原子间相互作用变得十分必要. 一种可能的方案是基于神经网络等机器学习方法来构建合适的经验势^[27-30].

参考文献

- Zhang Y, Zhang L, Zhou C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2329–2339
- Li X, Magnuson C W, Venugopal A, et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2816–2819
- Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- Nie S, Wofford J M, Bartelt N C, et al. Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111). *Phys Rev B*, 2011, 84: 155425
- Wofford J M, Nie S, McCarty K F, et al. Graphene islands on Cu foils: The interplay between shape, orientation, and defects. *Nano Lett*, 2010, 10: 4890–4896
- Vlassiuk I, Regmi M, Fulvio P, et al. Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. *ACS Nano*, 2011, 5: 6069–6076
- Bhavaripudi S, Jia X, Dresselhaus M S, et al. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano Lett*, 2010, 10: 4128–4133
- Shu H, Chen X, Tao X, et al. Edge structural stability and kinetics of graphene chemical vapor deposition growth. *ACS Nano*, 2012, 6: 3243–3250
- Artyukhov V I, Liu Y, Yakobson B I. Equilibrium at the edge and atomistic mechanisms of graphene growth. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 15136–15140
- Zhang W, Wu P, Li Z, et al. First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17782–17787
- Gajewski G, Pao C W. *Ab initio* calculations of the reaction pathways for methane decomposition over the Cu(111) surface. *J Chem Phys*, 2011, 135: 064707
- Shu H, Tao X M, Ding F. What are the active carbon species during graphene chemical vapor deposition growth? *Nanoscale*, 2015, 7: 1627–1634
- Safron N S, Arnold M S. Experimentally determined model of atmospheric pressure CVD of graphene on Cu. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 744–755
- Chen H, Zhu W, Zhang Z. Contrasting behavior of carbon nucleation in the initial stages of graphene epitaxial growth on stepped metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 186101
- Zhang J, Wang Z, Niu T, et al. Elementary process for CVD graphene on Cu(110): Size-selective carbon clusters. *Sci Rep*, 2014, 4: 4431
- Wu P, Zhang Y, Cui P, et al. Carbon dimers as the dominant feeding species in epitaxial growth and morphological phase transition of graphene on different Cu substrates. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 216102
- Li P, Li Z, Yang J. Dominant kinetic pathways of graphene growth in chemical vapor deposition: The role of hydrogen. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 25949–25955
- Bortz A B, Kalos M H, Lebowitz J L. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *J Comput Phys*, 1975, 17: 10–18
- Schulze T P. Efficient kinetic Monte Carlo simulation. *J Comput Phys*, 2008, 227: 2455–2462.
- Gaillard P, Chanier T, Henrard L, et al. Multiscale simulations of the early stages of the growth of graphene on copper. *Surf Sci*, 2015, 637–638: 11–18
- Yazyev O V, Pasquarello A. Effect of metal elements in catalytic growth of carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 156102
- Wu P, Zhang W, Li Z, et al. Communication: Coalescence of carbon atoms on Cu (111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif. *J Chem Phys*, 2010, 133: 71101
- Riikonen S, Krasheninnikov A V, Halonen L, et al. The role of stable and mobile carbon adspecies in copper-promoted graphene growth. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 5802–5809
- Shu H, Chen X, Ding F. The edge termination controlled kinetics in graphene chemical vapor deposition growth. *Chem Sci*, 2014, 5: 4639–4645
- Zhang X, Wang L, Xin J H, et al. Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3040–3047

-
- 26 Liu K K, Zhang W, Lee Y H, et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano Lett*, 2012, 12: 1538–1544
 - 27 Behler J, Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 146401
 - 28 Bartók A P, Payne M C, Kondor R, et al. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 136403
 - 29 Rupp M, Tkatchenko A, Müller K R, et al. Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 058301
 - 30 Khorshidi A, Peterson A. Amp: A modular approach to machine learning in atomistic simulations. *Comput Phys Commun*, 2016, 207: 310–324
-

补充材料

表 S1 Cu(111)表面上碳氢物种基元反应能垒和反应速率常数

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “石墨烯在铜表面生长的多尺度理论研究”

Multiscale theoretical studies of graphene growth on copper surfaces

Pai Li & Zhenyu Li*

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

* Corresponding author, E-mail: zyli@ustc.edu.cn

Graphene is an important two-dimensional (2D) material. Chemical vapor deposition (CVD) growth on copper surfaces has been widely used for large-scale production of high-quality graphene. Experimentally, it is difficult to identify dominant hydrocarbon species feeding to graphene growth. Microscopic mechanisms of graphene growth remain largely unknown. For example, in physical vapor deposition, it is surprising that the rate-determining step of graphene growth is carbon diffusion on Cu(111) while it is carbon attachment to graphene edge on Cu(100). Even more surprisingly, hydrogen as a by-product in CVD growth is usually used as a feeding gas to promote graphene growth. In order to understand these experimental observations, we first studied the stability of each hydrocarbon species on copper surfaces and the kinetic parameters of relevant elementary processes via first-principles calculations. Combined with the kinetic Monte Carlo (KMC) simulation, we can further obtain the dominant kinetic paths of graphene growth under different conditions.

In this review, we first briefly introduce the multi-scale simulation method we used. In KMC simulations, evolution of the system is discretized into different events, of which the occurring probability is proportional to the corresponding reaction rate. For two-dimensional material growth, occupation status of different surface sites represents the current system state. In H-free system, KMC results show that carbon dimer is the feeding species of graphene growth which leads to the diffusion-controlled behavior on Cu(111). In CVD growth, first-principles calculations show that hydrogen adatoms have a very high concentration and high mobility on Cu(111). If hydrogen adatoms are equally considered as other hydrocarbon species in a KMC simulation, then most of the selected events in the simulation will be hydrogen diffusion. To speed up KMC simulations, mean field approximation has been applied for hydrogen adatoms in the graphene CVD growth case. Based on such simulations, growth mechanisms are revealed. Surface species concentrations sensitively depend on hydrogen partial pressure and the effect of methane partial pressure is small. CH and C₂ have been identified as the main feeding species of graphene growth under high and low hydrogen partial pressures. Detachment of carbon-containing species is more difficult at the hydrogen-saturated graphene edge than at the metal-passivated edge. With the increase of hydrogen pressure, the degree of hydrogen saturation of graphene edge becomes higher which enhances the edge stability via suppressing carbon detachment and thereby promote the growth of graphene. Further increasing hydrogen pressure, after graphene edge is completely hydrogen saturated, will hinder the growth of graphene due to the hydrogenation of surface species to form gas molecules. This result is consistent with the experimental observation that the graphene growth rate increases and then decreases as the hydrogen partial pressure increases.

Similar simulation protocols are expected to be able to be used in studies of growth mechanisms of other 2D materials. Certainly, there are still many challenges in the study of two-dimensional material growth mechanism. For example, relaxation of the surface structure at very high temperatures may prohibit the use of lattice model in KMC simulations.

graphene growth, chemical vapor deposition (CVD), kinetic Monte Carlo (KMC) simulation, feeding species

doi: 10.1360/N972018-00905