

超薄类金刚石膜生长和结构特性的分子动力学模拟^{*}

马天宝[†] 胡元中 王 慧

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2005 年 12 月 5 日收到, 2005 年 12 月 29 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟方法研究了 2—3nm 厚的类金刚石(DLC)薄膜在金刚石基体(100)表面上的生长过程. 分析了用来表征沉积后无定型碳膜质量的重要结构特性, 如 sp^3 杂化比例、薄膜密度、径向分布函数等, 计算结果和现有的实验结果基本一致. 不同入射原子能量对结构特性进而对薄膜性能有重要影响, 入射原子能量在 20—60eV 时, 薄膜可以获得最优性能. 载能原子入射是生长均匀、连续、致密固体薄膜的前提, 稳定的中间区域对于保证薄膜优良的力学性质是必需的.

关键词: DLC 膜, 分子动力学模拟, sp^3 杂化比例

PACC: 7115Q, 6855

1. 引 言

目前计算机硬盘的存储密度要求磁盘和磁头表面固体保护膜的厚度降到 2—3nm 以内, 并要同时保证其优良的力学性能和足够的抗腐蚀能力, 优质均匀、连续、致密的超薄固体膜的生长机理和技术已经成为计算机制造业面临的一个极具挑战性的问题^[1]. 国内外很多研究小组通过磁过滤阴极真空电弧沉积(FCVA)等离子增强化学气相沉积(PECVD)等实验手段^[2,3]初步探索了在磁头、磁盘表面沉积超薄类金刚石膜的技术方案. 与传统的磁控溅射方法相比, FCVA 技术中采用了更高能量和电离度的等离子体碳源, 制备出了力学性能更优异的薄膜^[4]. 本文通过分子动力学模拟的方法对 DLC 薄膜的沉积过程进行了研究, 采用 sp^3 、 sp^2 杂化比例以及径向分布函数等特性对薄膜的结构进行具体表征, 并分析了入射原子能量等制备过程中的工艺参数对薄膜结构的影响.

2. 模型及模拟方法

近年来, 分子动力学模拟^[5]作为一种新的研究手段逐渐受到人们的重视, 它的优势在于可以从原

子层次上来解释和预测物理现象, 是实验方法的重要补充. 然而传统的分子动力学方法的局限性之一在于受到势函数的限制, 通常只能模拟物理现象. 近年来人们不断探索如何将分子动力学方法应用于具有化学反应的过程, 主要是发展可以用来描述包含化学键形成和断裂体系的势函数. 其中比较典型的就是由 Brenner 等人^[6]研究的半经验的反应式键序势函数(REBO), 它适用于模拟碳氢体系中化学气相沉积、碳纳米管、无定形碳及其摩擦过程模拟等诸多场合. 其函数形式在文献 [6] 中已经有详细介绍, 方法已经相当成熟. 后来 Jager 等人^[7]在利用分子动力学方法模拟类金刚石薄膜生长时, 通过修正 Brenner 势函数中的两个截断半径, 即 $R = 1.95\text{\AA}$ 和 $S = 2.25\text{\AA}$, 得到了改进的力场, 使得模拟和实验结果更趋一致.

本文采用修正截断半径后的 REBO 势函数作为碳原子之间相互作用势函数, 建立了三维薄膜生长的分子动力学模拟体系: 1300 个碳原子依次沉积到金刚石基体(100)表面(见图 1), 计算步长为 1fs. 其中基体部分由 768 个碳原子组成, 尺寸为 $2\text{nm} \times 2\text{nm} \times 1\text{nm}$. 整个体系采用 X, Y 方向周期性边界条件, 而 Z 方向不采用周期性边界条件, 用来模拟半无限晶体表面. 底部黑色区域表示最底两层原子被约束固定, 使得基体不会产生空间的整体平移; 灰色的圆柱

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50390060)和国家重点基础研究发展规划基金(批准号 2003CB716201)资助的课题.

[†] E-mail: mtb03@mails.tsinghua.edu.cn

形区域以入射原子为中心,其内部原子按照牛顿定律自由运动而不受外界约束,从而较准确地描述入射原子与基体的相互作用,该圆柱体的尺寸应该不小于入射原子的射程;其他原子则被耦合在温度 $T = T_s$ 的热浴之中,以避免由于周期性边界条件引起虚假的能量反射而导致的计算结果的误差^[8];采用GLEQ(generalized Langevin equation)方法^[9]对其控温,使入射原子的能量得以耗散.为了考虑某些实验参数如基体负偏压等对实验结果的影响^[10],我们分别采用1—100eV等几种入射原子动能来考察该实验参数对沉积后薄膜结构的影响.另外,基体的温度对薄膜结构性能也有较大影响,在本文中如未加特殊说明,基体温度都采用100K.

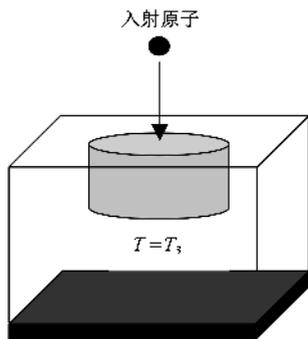


图1 模型示意图

为了更好的理解模拟过程,我们考察了体系的能量变化情况.图2显示了模拟初期体系总动能和势能的随时间演化曲线.首先金刚石基体在100K温度下弛豫10ps,这是一个动能和势能趋于稳定的过程.随后若干个能量为30eV的碳原子被先后引入体系并依次沉积到基体表面,其初始运动速度可以由入射能量换算出来.每次引入原子,整个系统的动能都以入射原子能量为幅度发生跳跃;在入射原子与基体相碰撞的瞬间迅速下降,而基体温度控制又使系统总动能很快恢复到碰撞前的数值;势能随着原子数增加而呈台阶状不断下降,经过计算平均每个原子的势能大约是-6.7eV,这与Jager等人的计算结果^[11]相吻合.碰撞瞬间系统势能的尖峰是由于入射原子引起的表面原子扰动造成的,但这种扰动有时并不十分明显,这时入射原子直接落到体系的势能低谷,并很快达到平衡状态.由于分子动力学模拟计算量大,所以模拟中人为采用远高于实验的沉积率,即每次原子撞击后给系统一个2ps的弛豫时间,可以基本达到新的平衡状态^[12].经过这种

处理分子动力学模拟可以比较好的描述原子沉积动力学过程.

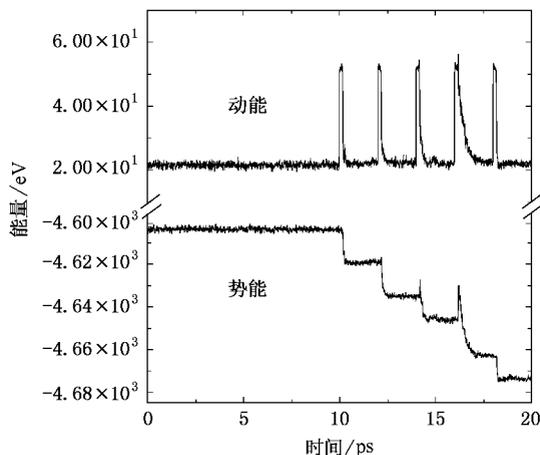


图2 系统总动能和势能随模拟时间的变化

3. 计算结果及讨论

图3为4种能量(1eV,30eV,60eV,100eV)下沉积的类金刚石薄膜连同基体的最终构型.其中灰色小球表示的基体原子,白色小球表示沉积薄膜内部原子.可以看出,DLC薄膜中没有外延晶体生长现象,而是呈现无定型结构,所有能量下薄膜的厚度大约是2—3nm左右.观察膜-基结合处,在入射能量比较低时基体表面原子仍然保持比较整齐的排列(见图3(a));当入射原子能量远大于金刚石内聚能(7.4—7.7eV)时,可以注入到基体表层以下,在膜-基结合处发生了沉积原子与基体原子明显的相互混合,基体表面原子受到冲击扰动导致了深度为两、三层原子的表面非晶化(见图3(d)).另外随着入射能量的增加,薄膜的结构也从疏松变得密实,薄膜的密实程度可以用相对密度这一指标加以定量的分析.所谓相对密度,就是指薄膜密度相对于金刚石体相密度的比值.众所周知,金刚石的体相密度为3.51 g/cm³,通过计算可知,在一定的入射能量范围内,DLC薄膜的相对密度可以达到0.8(对应着实际密度2.8g/cm³)甚至更高.沉积后的薄膜表面从原子角度来说并不像金刚石基体那样严格光滑,而是存在一些不规则的原子环和原子串以及类似弹坑的凹陷.

除了直接观察薄膜的最终构型以外,我们还需要利用一些指标如径向分布函数来定量分析薄膜结

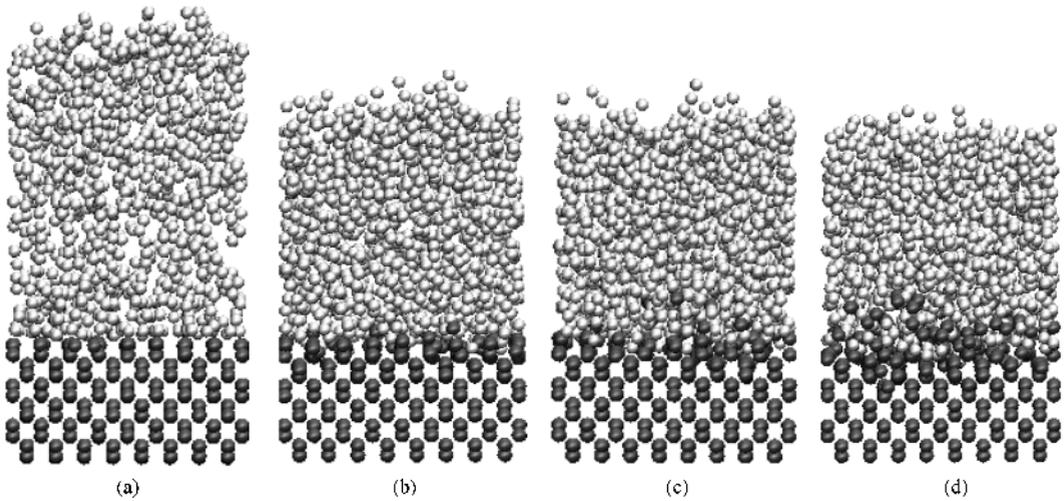


图3 入射能量为(a)1eV (b)30eV (c)60eV (d)100eV 下沉积的薄膜和基体最终构型

构. 径向分布函数的峰表示这种原子间距是所有原子间距中的一个极大值, 它提供了短程有序和化学键的信息. 图4中实线给出了入射能量30eV下沉积的非晶态DLC薄膜径向分布函数曲线; 虚线表示金刚石晶体的第一第二近邻峰, 其理论峰位值分别为1.54Å和2.52Å. 可见径向分布函数的第一第二近邻峰准确的对应着金刚石晶体峰位的理论值, 这说明该薄膜结构上确实具有与金刚石相类似的特点, 所不同的是DLC薄膜的径向分布函数的峰具有一定的峰宽, 其形状与Wang等使用紧束缚分子动力学(Tight-binding MD)的计算结果^[13]基本一致. 值得指出的是, 在两个峰位之间存在一个尖窄峰, Lee等利用 Tersoff 势模拟 DLC 薄膜沉积和液态碳快速淬火形成的无定型结构时^[14], 也观察到了类似的现象, 认为这对应于无定型碳中的亚稳态结构. 然而在实验中却没有观测到尖窄峰这种现象, 我们通过研究发现, 尖窄峰的位置恰好对应于 REBO 势函数外截断半径2.25Å处, 而且改变外截断半径时, 该峰随之移动, 所以这并不是 DLC 薄膜本身固有的结构特性, 而是由于势函数截断导致的“假峰”^[11]. 最近, Marks等使用可变截断半径的 EDIP 势函数^[15]成功避免了该“假峰”的出现.

下面我们采用配位数和原子杂化情况来表征薄膜的结构. 配位数表示晶体中每个原子周围的最近邻原子数目, 对于非晶体而言, 计算配位数时用到的最近邻距离对应于其径向分布函数第一第二近邻峰中间的谷底位置(如图4所示), 在这里大约是2.05Å. 图5给出了入射能量分别为1eV, 10eV和

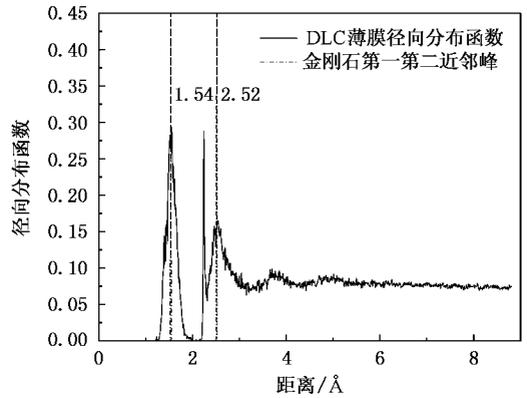


图4 DLC 薄膜径向分布函数

30eV下沉积的薄膜原子结构, 基体和薄膜中的碳原子按照其配位数从1到5用不同颜色和大小球来表示. 可以看出金刚石基体主要由4配位原子也就是 sp^3 杂化原子组成; 而薄膜表面最外一两层原子中3配位和2配位原子占较大比例; 在入射能量为1eV时, 薄膜中的主要成分是2配位和3配位原子; 随着入射能量的增加, sp^3 杂化原子逐渐占据主要地位. 较高的 sp^3 杂化比例通常对应较好的薄膜力学性能^[16], 如硬度、弹性模量等. 分析并找出最佳的入射能量范围, 从而得到较高的 sp^3 杂化比例是我们关心的问题之一.

图6所示为薄膜中各个结构参数随薄膜深度的分布. 我们把基体连同入射原子能量30eV沉积后的薄膜沿着法线方向均匀的分成若干薄层, 每层厚度为0.89Å, 与金刚石晶体中单层距离相同, 并计算每层原子的相对密度和 sp^3 , sp^2 杂化原子所占的比

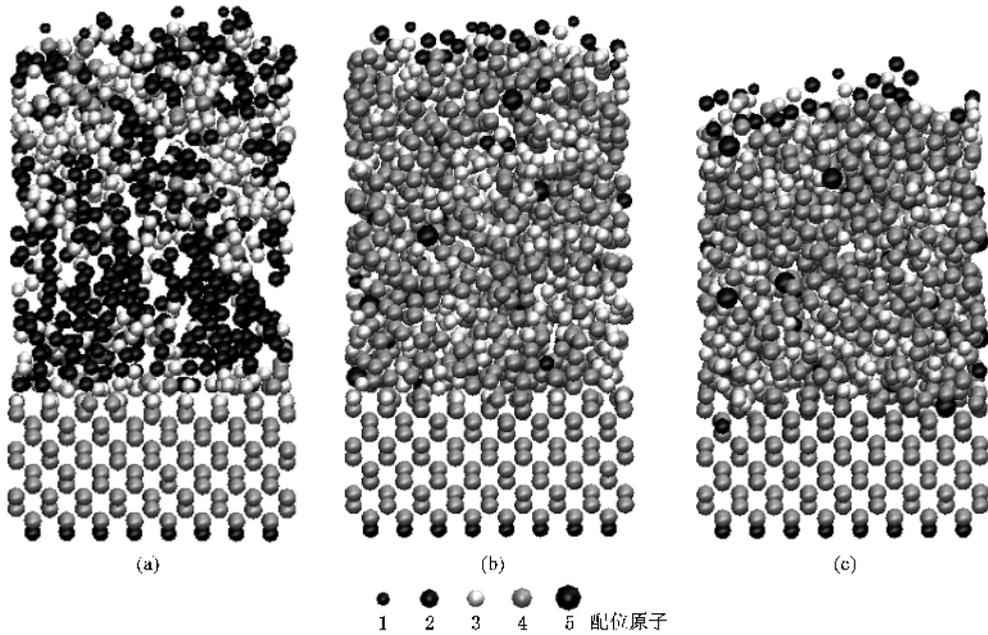


图5 入射能量为(a)1eV (b)10eV (c)30eV 下沉积薄膜中的原子配位情况

例. 计算结果表明 sp^3 杂化比例和相对密度具有相似的变化趋势. 总膜厚大约是 2—3nm, 沿薄膜深度方向大体可以分为 4 个区域: 1) 深度标注为负值时, 表示为金刚石基体内部区域, 在该区域碳原子主要以 sp^3 杂化形式出现, 密度为金刚石体相密度. 2) 从金刚石基体表层向上存在一个厚度大约为 5Å 的过渡区域, 在这个区域, 薄膜的结构开始从体相结构转变为无定型结构, 具体表现是 sp^3 杂化比例和相对密度下降而 sp^2 杂化比例上升. 3) 在过渡区以上的一段区域中, 无论是薄膜相对密度还是原子杂化比例等都保持相对固定的值, 这是稳定生长的中间区域, 表征薄膜的重要结构指标, 比如 sp^3 杂化、相对密度等都是在该中间区域各点算术平均的结果; 从图 6 中还能看出, 中间区域的原子相对密度和原子杂化比例都有较大的涨落, 这可能是由于模拟体系较小造成的, 在实际薄膜中, 各种性质会因为统计平均的原因而使涨落减小. 4) 薄膜最外层是表面区域, 在这个区域中, 薄膜的相对密度和 sp^3 杂化比例从中间区域的平均值迅速降低到 0, 并出现 sp^2 杂化占优的峰, 因此我们认为表面区域是一个不稳定区域. DLC 薄膜的中间区域是一个结构致密而且 sp^3 杂化占优的稳定区域, 其物理和机械性能都很优良, 所以稳定生长的中间区域是保证薄膜质量的重要前提. 中间区域存在的必要条件是沉积原子的数量足够多, 若沉积原子数量较少, 则中间区域会发生缩减

甚至消失.

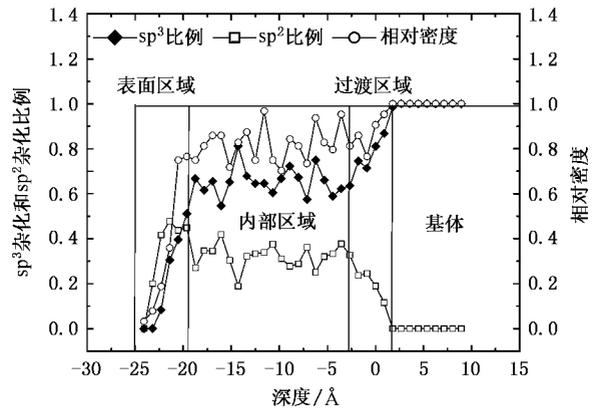


图6 薄膜相对密度及原子配位分析

前面给出了在单一沉积条件下的薄膜结构的定量分析结果, 我们同样关心不同的入射原子能量 (1—100eV) 对沉积薄膜的具体结构有何影响. 由图 7 可见, 随着入射能量的增加, 薄膜稳定生长层中 sp^3 杂化比例和相对密度都有所增加, 当入射能量超过 30eV 以后, sp^3 杂化比例和相对密度保持一个相对平稳的数值. 在 20—60eV 这个能量范围内, 沉积的薄膜结构比较理想. 当入射能量为 20eV 时, sp^3 杂化比例可以达到 70% 以上; 入射能量为 60eV 时, 实际密度可以达到 $3g/cm^3$. 图 7 得到的相对密度和 sp^3 杂化比例随入射能量变化曲线与实验结果^[10]基本一致.

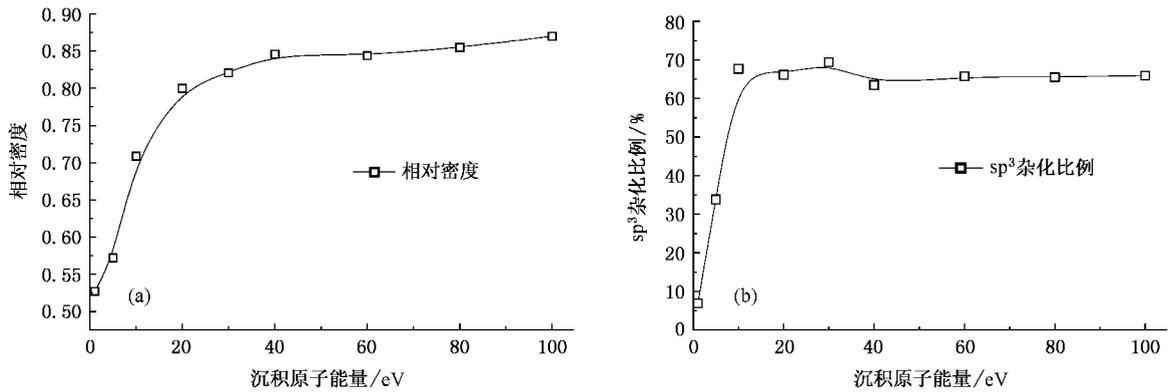


图7 薄膜相对密度 (a)和 sp^3 杂化比例 (b)随沉积原子能量的变化

入射能量很小(如 1eV)时,沉积初期主要的生长模式是若干有规则的原子串纵向生长。最初沉积的原子只是被基体的几个势能低谷位置吸附,由于较低的入射动能而无法翻越能量势垒,接着沉积的若干原子被表面上的原子串吸附,使其进一步加长,最长的原子串可以由 10 个以上原子组成。这也就解释了为何沉积能量 1eV 时,薄膜内部出现了大量的 2 配位原子(见图 5(a))。沉积后期,各个原子串之间以及新沉积的原子因相互作用而纠缠,于是无定型的结构逐渐取代规则的原子串结构,薄膜开始呈现层状生长模式。当入射能量较大时,薄膜从一开始就呈现无定型结构生长,这时入射原子可以在基体表面任何位置成核并生长,而不是只被表面某几个点吸附。可见,足够大的入射能量对于超薄 DLC 膜的稳定层状生长有着至关重要的作用。

拟方法可以很好的描述类金刚石薄膜的生长过程;沉积的类金刚石薄膜为无定型结构,其各项结构特征与理论和实验结果基本一致。稳定生长区域的存在对保证 DLC 薄膜的性能至关重要。2—3nm 的类金刚石薄膜可以获得稳定生长的中间区域以及比较接近金刚石体相的结构特性,这使得它具备了优良的力学性质。足够大的入射能量对于超薄 DLC 膜的稳定层状生长有着至关重要的作用;研究表明随着入射能量增加, sp^3 、 sp^2 杂化比例和薄膜密度也有所增加,而当入射能量达到一定数值以后,薄膜的各项结构指标维持在一个相对稳定的值;入射能量为 20—60eV 时,可以获得最优的薄膜结构特性,这是传统的磁控溅射等实验手段无法达到的能量,而现在普遍用于制备磁盘保护膜的 FCVA 方法则有可能满足这种能量要求,模拟结果对实验有一定的指导意义。

4. 结 论

采用修正参数的 REBO 势函数,分子动力学模

- [1] Menon A K 2000 *Tribol. Int.* **33** 299
- [2] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J, Ohr R, Gradowski M V, Schneider D, Hilgers H 2004 *Diam. Relat. Mater.* **13** 1480
- [3] Robertson J 2001 *Thin Solid Films* **383** 81
- [4] Menon A K, Gupta B K 1999 *Nanostructured Materials* **11** 965
- [5] Li X, Hu Y Z, Wang H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3787 (in Chinese) [李欣、胡元中、王慧 2005 物理学报 **54** 3787]
- [6] Brenner D 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 783
- [7] Jager H U, Albe K 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1129
- [8] Hu Y H, Sinnott S B 2004 *J. Comput. Phys.* **200** 251
- [9] Adelman S A 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 2375
- [10] Fallon P J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4777
- [11] Jager H U, Belov A Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 024201
- [12] Wei Q, Pan Z Y, Li Z J, Zhang Z X, Zang L K, Wang Y X, Ye X S, Bai T, Wang C, Liu J R 2003 *Phys. Rev. B* **68** 235408
- [13] Wang C Z 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 611
- [14] LEE S H 2004 *Surf. Coat. Tech.* **177** 812
- [15] Marks N 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 2901
- [16] Haerle R, Riedo E, Pasquarello A, Baldereschi A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045101

Molecular dynamics simulation of the growth and structural properties of ultra-thin diamond-like carbon films^{*}

Ma Tian-Bao[†] Hu Yuan-Zhong Wang Hui

(State Key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 5 December 2005 ; revised manuscript received 29 December 2005)

Abstract

Molecular dynamics simulations are performed to study the growth of diamond-like carbon (DLC) films with a thickness of 2—3 nm on diamond (100) substrate. Some important structural properties characterizing the quality of the deposited films, such as sp^3 hybridization fraction, film density, radial distribution function, are analyzed which turn out to be consistent with experimental results. The incident energy has significant influence on the structural properties, and hence film properties. Optimal properties are obtained when kinetic energy of the incident atoms is in the range 20—60 eV. The incidence of energetic species is prerequisite for growing homogeneous, continuous and compact films. A steady-state intrinsic region is required to guarantee outstanding mechanical properties of the thin film.

Keywords : DLC film, molecular dynamics simulation, sp^3 hybridization fraction

PACC : 7115Q, 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50390060) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB716201).

[†] E-mail : mtb03@mails.tsinghua.edu.cn