

# 类金刚石薄膜力学特性的分子动力学模拟\*

权伟龙<sup>1)2)</sup> 李红轩<sup>1)</sup> 吉利<sup>1)</sup> 赵飞<sup>1)</sup> 杜雯<sup>1)</sup> 周惠娣<sup>1)</sup> 陈建敏<sup>1)†</sup>

1)(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,兰州 730000)

2)(兰州交通大学数理与软件工程学院,兰州 730070)

(2009 年 11 月 9 日收到;2009 年 11 月 27 日收到修改稿)

基于 Brenner 的 REBO 势函数,利用分子动力学方法模拟了含氢量不同的类金刚石薄膜的纳米压痕过程,依据得到的加载卸载曲线,计算了薄膜的刚度、硬度以及弹性模量.结果表明:类金刚石薄膜的硬度由氢含量和  $sp^3$  键含量两个因素共同决定;当薄膜中氢含量小于 39% 时,薄膜硬度主要取决于  $sp^3$  键含量, $sp^3$  键越多,硬度越高;当薄膜中氢含量达到 52%,薄膜硬度则显著下降,此时氢的作用占据主导地位.

**关键词:** 类金刚石薄膜, 分子动力学模拟, 纳米压痕, 硬度

**PACC:** 7115Q, 6855

## 1. 引 言

最近的实验研究表明,含氢碳膜在惰性气体或者真空环境下的摩擦因数可以达到 0.005 以下<sup>[1-3]</sup>.作为固体润滑涂层,这种超低的摩擦因数使含氢碳膜具有十分广阔的应用前景.但是,氢原子的引入,一方面会增大薄膜的内应力、降低薄膜与基底的结合强度<sup>[4,5]</sup>,另一方面会使薄膜的热稳定性变差,使用寿命缩短<sup>[6-8]</sup>.这给含氢碳膜的实际应用带来了极大限制.内应力高、结合强度低、热稳定性差已成为制约含氢碳膜工程应用的最大瓶颈.因此,深入研究含氢碳膜的成分、结构及其与力学性能的相互关系对于制备综合性能优异的碳膜具有重要的意义<sup>[9,10]</sup>.

实验研究表明碳膜的硬度和膜中  $sp^3$  键含量密切相关,通常而言, $sp^3$  键含量越高,硬度越大.但是薄膜中的氢含量在实验上难于测定,因此关于氢原子对薄膜硬度的作用的实验研究还很粗糙.在理论方面,对纯碳膜的力学性能与生长机理已有相当深入的研究<sup>[11-17]</sup>.对含氢碳膜的研究则粗浅许多,目前还仅限于薄膜的生长机理<sup>[18,19]</sup>,其力学性能变差的理论本质尚未明确.本文采用分子动力学方法<sup>[20-22]</sup>,模拟了不同氢含量的碳膜的纳米压痕过

程,从加载-卸载曲线计算了薄膜硬度,并对氢含量对薄膜硬度的影响进行了讨论.

## 2. 模型与方法

### 2.1. 初始薄膜制备

通常的化学气相沉积、磁控溅射系统中, $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2$  等气源分子并不能完全解离为单个的 C 原子和 H 原子,沉积过程是多种碳氢化合物小分子、离子的混合物的共沉积过程,而且这些物质的沉积能量也互不相同,而是某个能量区间的分布.对于这样一个复杂的过程,目前的分子动力学模拟只能一个因素、一个因素的逐个考察.本文中用来模拟纳米压痕过程的初始薄膜是通过在金刚石基底(111)面上沉积 C 原子和 H 原子获得的.已有研究表明:当 C 原子入射能量在 30—150 eV 之间时,可形成  $sp^3$  键含量较高的碳膜<sup>[14]</sup>,同时考虑到计算机时的耗费,将 C, H 原子的入射能量分别固定在 40 eV 和 20 eV,这样既能反映薄膜生长的亚表层注入机理,又不会耗费太多机时.气源中的 H 含量通过随机数进行控制.

所成薄膜的厚度都在 30 Å 附近,结构如图 1 所

\* 国家自然科学基金(批准号:50705093, 50575217),国家自然科学基金创新研究群体基金(批准号:50421502),国家重点基础研究发展计划(批准号:2007 CB607601)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chenjm@lzb.ac.cn

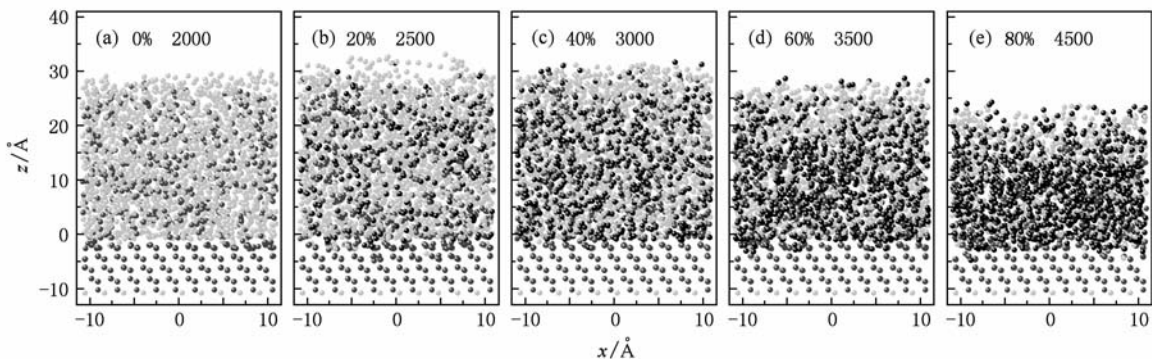
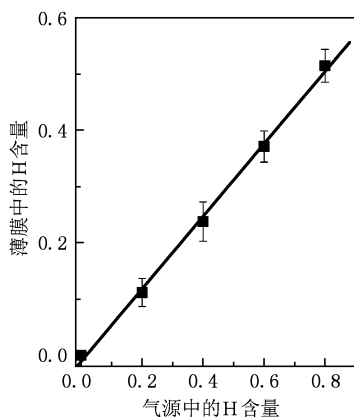


图1 不同含氢量下生长的薄膜的  $y$  方向侧视图. 其中浅灰色的点表示  $sp^2$ -C, 深灰色表示  $sp^3$ -C, 黑色的点表示 H 原子. 标示的数据分别为气源中的 H 含量和入射的原子总数

示, 为无定形结构.  $sp^3$ -C,  $sp^2$ -C 和 H 原子基本都均匀分布, 没有明显的偏聚. 薄膜中的 H 含量和  $sp^3$ -C 含量随气源中的 H 含量的变化如图 2 所示, 首先, 薄膜中的 H 含量与气源中的 H 含量成正比, 斜率约为 0.644, 即气源中大约有 64.4% 的 H 最终可以沉积在薄膜中. 其次, 随着 H 含量的升高, 薄膜中  $sp^3$ -C 含量也有所升高. 但是当气源中 H 含量较少时 ( $< 40\%$ ), 薄膜中的  $sp^3$ -C 含量变化不大, 随着气源中氢含量的进一步提高 ( $> 40\%$ ),  $sp^3$ -C 含量开始迅速提高, 当气源中的 H 含量达到 80% 时, 薄膜中  $sp^3$ -C 含量可高达 52%. 可以看出, 用逐个沉积 C 和 H 原子的方法得到的薄膜中的 H 含量和  $sp^3$ -C 含量均在实验测定范围 ( $sp^3$ -C 含量 30%—80%, 氢含量  $< 55\%$ ) 之内, 而且, 薄膜中的 H 含量和  $sp^3$ -C 含量随着气源中 H 含量的变化规律和用碳氢化合物小分子生长得到的薄膜中的变化规律十分接近. 这表明虽然我们的生长模型和真实的沉积过程差别较大, 但亦反映出了薄膜生长的本质特征.



## 2. 2. 模拟加载卸载过程

用来模拟加载卸载过程的薄膜即为图 1 所示的 5 种薄膜. 图 3 为加载模型, 底部为待测薄膜, 上部为顶角为  $60^\circ$  的刚性金刚石圆锥压头. 初始时刻, 压头尖端与薄膜表面最高点的垂直距离为  $5 \text{ \AA}$ . 然后将压头整体向下移动, 每次移动  $0.1 \text{ \AA}$ , 相继两次移动压头中间进行  $0.4 \text{ ps}$  (2000 步) 的热弛豫, 载荷用最后 500 步压头受力的平均值表示.  $x$ - $y$  平面采用周期性边界条件,  $z$  方向不用周期性边界条件, 底部两层原子固定. 模拟的时间步长为  $0.2 \text{ fs}$ . 最大压痕深度为  $20 \text{ \AA}$ . 原子间的作用力用 Brenner 的 REBO 势函数描述<sup>[23]</sup>.

## 3. 结果与讨论

### 3. 1. 加载-卸载曲线

图 4 为膜中氢含量为 39% 的薄膜的加载卸载

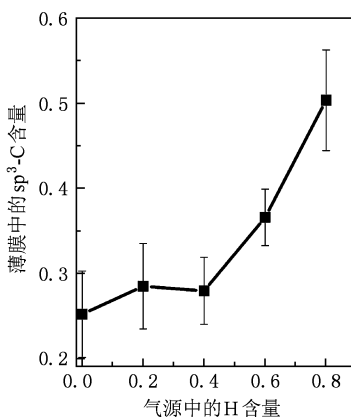


图2 薄膜中的氢含量和  $sp^3$  键含量

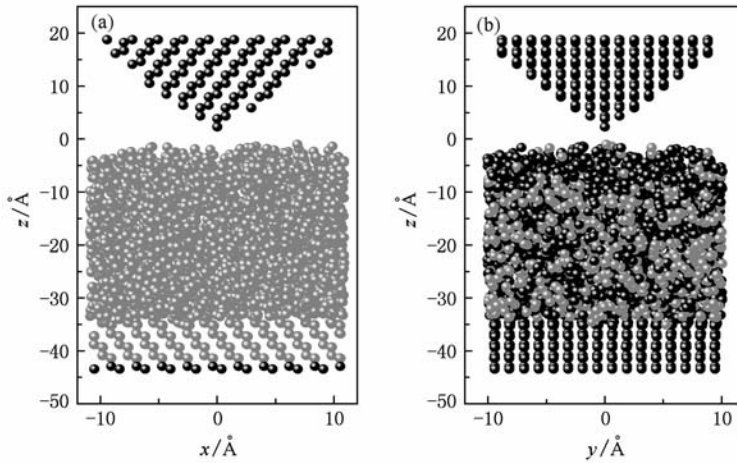


图3 加载模型示意图 (a)  $y$  方向侧视图, 黑色球代表位置固定的原子, 灰色小球不固定, 且压头部分的碳原子可整体移动; (b)  $x$  方向侧视图, 黑色代表 C 原子, 灰色为 H 原子

曲线的模拟结果. 曲线上部代表加载过程, 下部代表卸载过程. 曲线与真实压痕实验曲线的形状一致. 从图中可以看出, 当压头下降大约  $5 \text{ \AA}$  时 ( $a$  点), 压头开始与薄膜接触, 这和设定的初始距离一致, 之后载荷开始显著增加. 在  $b$  点, 压入深度增加, 载荷却未有相应提高, 这和加载过程中的塑性变形区相对应.  $c$  点为最大压入深度处, 之后开始卸载,  $cd$  段卸载曲线很光滑, 到达  $d$  点载荷变为零. 之后载荷由正值变为负值, 这意味着压头和薄膜之间的作用已经由压力转变为拉力, 随着压头的继续退出, 由于压头和薄膜之间的黏附, 拉力持续增大, 在  $e$  点, 拉力达到最大, 此时, 大量的键开始断裂, 导致拉力快速减小, 压头与薄膜开始分离.

### 3.2. 刚度、硬度、弹性模量的计算

依据 Oliver-Pharr 方法, 首先把卸载曲线  $cd$  段的上半段数据拟合函数

$$p = B(h - h_f)^m, \quad (1)$$

其中  $p$  为载荷,  $h, h_f$  分别是压入深度和完全卸载后的残余深度.  $B$  和  $m$  为拟合参数. 接触刚度  $S^*$  定义为

$$S^* = \left( \frac{dp}{dh} \right)_{(h_{\max})} = Bm(h_{\max} - h_f)^{m-1}, \quad (2)$$

$h_{\max}$  为最大压痕深度. 对于圆锥形压头, 薄膜的弹性模量和刚度之间满足

$$E = \frac{\sqrt{\pi} S^*}{2 \sqrt{A}}, \quad (3)$$

其中  $A$  为最大载荷时的接触面积. 薄膜的硬度则定

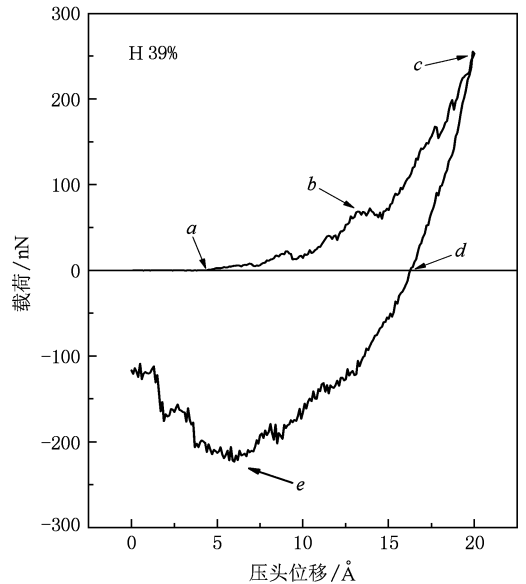


图4 含氢碳膜的典型加载-卸载曲线

义为

$$H = \frac{p_{\max}}{A}. \quad (4)$$

### 3.3. 氢含量对力学性能的影响

依据加载-卸载曲线, 按照(2), (3), (4)式计算了薄膜的刚度、硬度和弹性模量, 结果如图5所示. 就整体趋势而言, 含氢碳膜的刚度、硬度、弹性模量都低于纯碳膜, 这说明只要有氢元素介入, 薄膜的力学性能就会下降, 这与实验测定的结果一致. 在薄膜中氢含量较低时, 如 13% 和 27%, 氢含量的变

化对薄膜的力学性能几乎没有影响. 当薄膜中的氢含量增加到 39%, 薄膜的力学性能则显著提高. 若

再进一步提高氢含量, 如达到 52%, 薄膜的力学性能出现了严重退化, 变得极差.

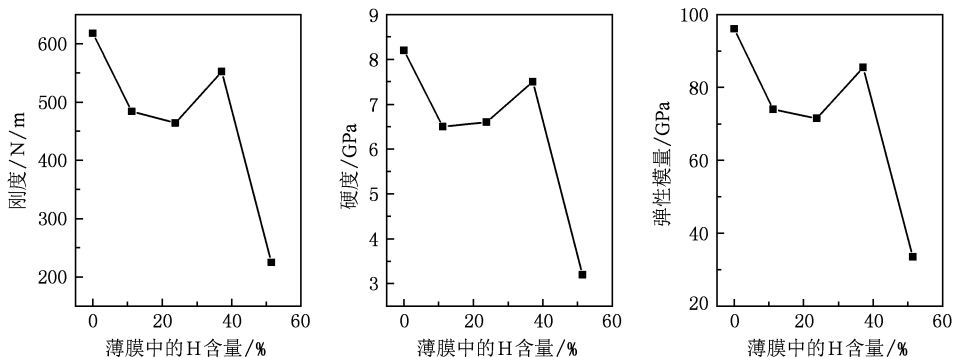


图5 薄膜中氢含量对力学性能的影响

对于含氢碳膜力学性能的上述变化规律, 可结合薄膜中  $sp^3$  键含量和氢含量的变化予以解释. 图 2 表明氢的引入可以提高薄膜中  $sp^3$  键含量, 这有利于力学性能的改善. 另一方面, 氢的引入也会导致碳键网络结构的破坏, 这又会严重损害薄膜的力学性能. 对于掺入少量氢的薄膜而言 (如 13% 和 26%), 氢元素尚不能显著提高薄膜中的  $sp^3$  键含量, 此时氢元素对碳键网络结构破坏占据主导地位, 从而导致力学性能下降. 当薄膜中氢含量的达到 39%, 此时薄膜中的  $sp^3$  键含量显著提高, 因此力学性能得到改善. 但是这种改善作用是有限的, 当薄膜中的氢含量达到 52% 时 (已接近饱和), 此时, 虽然薄膜中  $sp^3$  键含量很高, 但由于大多与氢原子

相连, 不能形成坚固的网络结构, 因此力学性能急剧下降.

## 4. 结 论

通过分子动力学模拟研究了不同氢含量的碳膜的纳米压痕加载-卸载过程, 探讨了含氢碳膜的刚度、硬度、弹性模量等特征力学量随薄膜中氢含量的变化关系. 计算表明, 较低的氢含量会导致力学性能下降, 当薄膜中的氢含量达到 39% 时, 力学性能达到最好, 若再提高氢含量, 薄膜的力学性能则会急剧恶化. 由此可以推断, 要获得力学性能良好的含氢碳膜, 最佳含氢量应控制在 40% 附近.

[1] Erdemir A 2001 *Surf. Coat. Tech.* **146-147** 294  
 [2] Wang X, Wang P, Yang S R, Zhang J Y 2008 *Wear* **265** 1708  
 [3] Eryilmaz O L, Erdemir A 2008 *Surf. Coat. Tech.* **203** 750  
 [4] Silinskas M, Grigonis A, Kulikauskas V, Manika I 2008 *Thin. Solid. Films* **516** 1683  
 [5] Laikhtman A, Hoffman A, Kalish R, Avigal Y, Breskin A, Chechik R, Shefer E, Lifshitz Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1433  
 [6] Dillon R O, Woollam J A, Katkanant V 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3482  
 [7] Tang X M, Weber J, Baer Y, Müller C, Hänni W, Hintermann H E 1993 *Phys. Rev. B* **48** 10124  
 [8] Jiu J T, Wang H, Cao C B, Zhu H 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 5205  
 [9] Zhu L, Jiang M F, Ning Z Y, Du J L, Wang P J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6430 (in Chinese) [朱丽、江美福、宁兆元、杜记龙、王培君 2009 物理学报 **58** 6430]

[10] Zhao D C, Ren N, Ma Z J, Qiu J W, Xiao G J, Wu S H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1935 (in Chinese) [赵栋才、任妮、马占吉、邱家稳、肖更竭、武生虎 2008 物理学报 **57** 1935]  
 [11] Jäger H U, Yu Belov A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 024201  
 [12] Marks N 2005 *Diamond. Relat. Mater.* **14** 1223  
 [13] Ma T B, Hu Y Z, Wang H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2922 (in Chinese) [马天宝、胡元中、王慧 2006 物理学报 **55** 2922]  
 [14] Ma T B, Hu Y Z, Wang H, Li X 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035425  
 [15] Ma T B, Hu Y Z, Wang H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1129 (in Chinese) [马天宝、胡元中、王慧 2007 物理学报 **56** 1129]  
 [16] Zhang S, Johnson H T, Wagner G. J, Liu W K, Hsia K J 2003 *Acta. Mater.* **51** 5211  
 [17] Lifshitz Y, Edrei R, Hoffman A, Grossman E, Lempert G D, Berthold J, Schulrich B, Jäger H U 2007 *Diamond. Relat. Mater.* **16** 1771  
 [18] Zhan Y J, Dong G N, Mao J H, Xie Y B 2007 *Chinese. Sci. Bull.* **52** 2813 (in Chinese) [张宇军、董光能、毛军红、谢友柏]

- 2007 科学通报 **52** 2813]
- [19] Neyts E, Bogaerts A, van de Sanden M C M 2007 *J. Phys. Conf. Series* **86** 012020
- [20] Kai H, Li Y C, Guo D C, Li S, Li Z J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4888 (in Chinese) [开花、李运超、郭德成、李双、李之杰 2009 物理学报 **58** 4888]
- [21] Li J, Zhang K W, Meng L J, Liu W L, Zhong J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 382 (in Chinese) [李俊、张凯旺、孟利军、刘文亮、钟建新 2008 物理学报 **57** 382]
- [22] Tang C, Ji L, Meng L J, Sun L Z, Zhang K W, Zhong J X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7815 (in Chinese) [唐超、吉璐、孟利军、孙立忠、张凯旺、钟建新 2009 物理学报 **58** 7815]
- [23] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 783

## Molecular dynamical simulation on the mechanical property of hydrogenated diamond-like carbon films<sup>\*</sup>

Quan Wei-Long<sup>1)2)</sup> Li Hong-Xuan<sup>1)</sup> Ji Li<sup>1)</sup> Zhao Fei<sup>1)</sup> Du Wen<sup>1)</sup> Zhou Hui-Di<sup>1)</sup> Chen Jian-Min<sup>1)†</sup>

1) (State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

2) (School of Mathematics, Physics and Software Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(Received 9 November 2009; revised manuscript received 27 November 2009)

### Abstract

The mechanical property of diamond-like carbon films with different hydrogen concentration is studied using molecular dynamical simulation based on REBO potential energy functions. The stiffness, hardness, and elastic modulus of the films are calculated from the load-unload curve. It is shown that both of the fraction of  $sp^3$  carbon and the concentration of H in the films have strong influence on the film hardness. When H concentration in the film is lower than 39%, the hardness is mainly determined by  $sp^3$  carbon, when H concentration further increases, the hardness decreases greatly despite the increase of the  $sp^3$  fraction.

**Keywords:** diamond-like carbon, reaction dynamical simulation, nano-indentation, hardness

**PACC:** 7115Q, 6855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50705093, 50575217), the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50421502), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007 CB607601).

† Corresponding author. E-mail: chenjm@lzb.ac.cn