

CH基团与金刚石(111)面的碰撞反应及其对碳膜生长的影响

宋青 权伟龙 冯田均 俄燕

Collision reactions of CH radical on diamond and their effects on the carbon film growth

Song Qing Quan Wei-Long Feng Tian-Jun E Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 030701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.030701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.030701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

六方小面相螺旋在各向异性、表面吸附、界面动力学作用下生长的相场

Phase-Field Modeling of Facet Hexagonal Spirals with Anisotropy Deposition and Kinetic Effects

物理学报.2016, 65(2): 020701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.020701>

一种基于BLT方程的孔缝箱体屏蔽效能计算方法

A BLT equation-based approach for calculating the shielding effectiveness of enclosures with apertures

物理学报.2015, 64(1): 010701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.010701>

一种考虑小孔尺寸效应的孔阵等效建模方法

An equivalent approach to modeling aperture array with considering size effect of apertures

物理学报.2014, 63(12): 120701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.120701>

球形压头与单晶铝材料纳米接触过程的多尺度分析

Multi-scale analysis of nanoscale contact process between spherical indenter and single crystal aluminium

物理学报.2013, 62(18): 180702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.180702>

石墨烯等二维原子晶体薄片样品的光学衬度计算及其层数表征

The numerical-aperture-dependent optical contrast and thickness determination of ultrathin flakes of two-dimensional atomic crystals: A case of graphene multilayers

物理学报.2013, 62(11): 110702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.110702>

# CH基团与金刚石(111)面的碰撞反应及其对碳膜生长的影响\*

宋青† 权伟龙 冯田均 俄燕

(兰州交通大学数理学院, 兰州 730070)

(2015年7月26日收到; 2015年10月28日收到修改稿)

等离子体增强化学气相沉积技术中的碳膜选择性自组装机理是高性能碳膜制备过程中的挑战性基础课题. 采用经典分子动力学方法, 模拟了不同能量(1.625—65 eV)的CH基团在清洁金刚石和吸氢金刚石(111)面上的轰击行为, 获得了吸附、反弹、反应等各类事件的发生概率, 并据此探讨了含氢碳膜制备过程中CH基团的贡献. 结果表明, 随着入射能量的增加, CH基团对薄膜生长的贡献由单纯的吸附、反弹机理向反应、吸附混合机理转变, 其中最主要的反应过程是释放一个或两个氢原子的反应, 而释放氢分子的反应则很少发生. 这些反应不仅使薄膜生长过程更均匀、薄膜表面更平整, 还降低了薄膜的氢含量. 生长机理的转变导致低能量条件下所成薄膜中的多数碳原子都包含一个氢原子作为配位原子, 而高能量条件下的薄膜中的碳原子则很少有氢原子作为配位原子. 另外, 通过分析 $sp^3$ -C和 $sp^2$ -C数目的变化, 研究了CH基团对金刚石基底的破坏作用.

**关键词:** 金刚石, 碳膜, 表面反应, 分子动力学模拟

**PACS:** 07.05.Tp, 34.10.+x, 52.77.Dq

**DOI:** 10.7498/aps.65.030701

## 1 引言

含氢碳膜具有独特的超润滑特性和光学响应特性, 在先进光电器件和精密机械领域有着广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 在含氢碳膜的诸多制备技术中, 等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)最为流行. 利用PECVD技术, 人们已经成功制备了类金刚石<sup>[5]</sup>、类石墨<sup>[6]</sup>、类富勒烯<sup>[7,8]</sup>以及纳米“洋葱”等<sup>[9]</sup>多种结构、性能迥异的碳膜材料. 然而, PECVD技术中的碳膜自组装过程受制于气源、气压、微波功率、射频功率、基底偏压、温度等多种操控条件的约束, 成膜机理极为复杂.

在影响含氢碳膜生长过程的诸多因素中, 前驱等离子体组分及其能量分布对生长过程和薄膜结构的影响尤为重要. 要阐述PECVD技术中的含氢

碳膜自组装机理, 首先需要回答: 前驱等离子体中各个组分在不同的能量条件下如何促进(或阻滞)薄膜生长? 但由于实时、在线的原位观测手段的缺乏, 该问题很难通过实验予以解决. 因此, 很有必要通过计算机模拟确认各种组分在不同条件下的贡献. 例如, 利用基于密度泛函理论的从头算模拟技术, 研究者可以准确计算表面弛豫、吸附原子、掺杂原子引起的能量变化和电子结构变化<sup>[10-12]</sup>, 但是该方法非常耗时, 目前还很少用于直接模拟薄膜生长. 利用原子分子水平上的经典分子动力学方法, 国内外学者已经模拟了C<sup>[13]</sup>, H原子<sup>[14,15]</sup>, CH<sub>3</sub>基团等<sup>[16]</sup>, CH<sup>[17]</sup>等前驱等离子体组分的沉积成膜过程, 这些研究为阐述碳膜的形成机理提供了许多很有价值的信息. 尽管如此, 研究者依然不能清晰地回答碳膜为什么会选择类石墨、类金刚石、类富勒烯等不同结构.

\* 甘肃省自然科学基金(批准号: 1310RTZA042)、甘肃省高校科研项目(批准号: 212105)和国家自然科学基金(批准号: 51265027)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: songqing\_lz@126.com

在文献[18]中,作者采用分子动力学方法模拟了低能量CH基团的沉积行为,结果表明低能量CH基团对碳膜生长的贡献主要来自于其在表面非饱和碳位置的堆积性吸附,所成薄膜结构疏松、多空洞.文献[18]中的入射能量很低,未能包括反应对薄膜生长的贡献.为了考察表面反应对碳膜生长过程的影响,本文进一步模拟了不同入射能量(对应于PECVD实验中的基底偏压控制)条件下CH基团在清洁金刚石和吸氢金刚石表面的轰击行为,计算了包括脱氢反应、反弹、吸附等各类事件的发生概率,考察了不同能量的CH基团对基底的破坏程度,并据此探讨了CH基团对含氢碳膜生长过程的贡献.

## 2 模型和计算

经典分子动力学方法是从原子分子水平上模拟研究薄膜生长[19]、摩擦[3]、相变等[20]动力学过程的重要方法.本文采用图1所示的模型模拟CH基团轰击金刚石表面的动力学及其成膜过程.原子间的相互作用由反应键序势函数[21]描述.模拟温度设定在300 K.当基底为吸氢金刚石时,基底中包含13层、共1040个原子, $Z$ 方向最顶层为吸附的H原子,共80个,其余均为C原子(每层80个).为防止轰击导致体系移动,将 $Z$ 方向最底部的2层原子设为固定不动.为了控制系统温度,将顶部7层原子分为两部分:其中以CH基团入射线为轴、半径为6.6 Å的圆柱体内的原子按照其实际受力进行运动,无额外限制;而圆柱体外的原子以及中间4层原子,除了按照其受力运动外,还要额外调整速度以控制体系的温度.控温采用Berendsen方法[22].体系的动力学演化过程采用4阶预测矫正法[23,24],动力学迭代时间步长为0.2 fs.整个系统在 $X, Y$ 方向上采用周期性边界条件.清洁金刚石表面的模型结构与此类似,只是除去了吸附的1层H原子.

在模拟CH基团轰击之前,首先对基底进行5000步弛豫,并将弛豫后的结构信息(包括所有原子的种类、位置、速度、加速度等)存储起来,作为模拟轰击事件的初始结构;接着,在基底上方6 Å处引入垂直于基底表面且C原子朝向基底的入射CH基团,其键长设为碳氢键平衡键长1.09 Å,入射CH基团的 $X, Y$ 坐标在基底尺寸范围内均匀随机抽取, $X, Y$ 方向的初始速度设为0(垂直入射), $Z$

方向初始速度由给定的入射能量(1.625, 3.25, 6.5, 13, 26, 39, 52或65 eV共8种)确定.CH基团入射后,进行2500步的动力学演化,中间每一步都记录输出所有原子的坐标.一个入射事件完成后,然后重新读入初始结构,继续模拟另一个CH基团的入射过程.对每一个入射能量,均模拟500次CH入射,最后对事件结果进行分类统计分析.

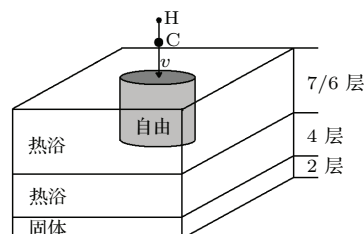


图1 CH基团的入射模型

Fig. 1. Model for CH radical incident on substrate.

## 3 结果与讨论

### 3.1 CH基团的碰撞行为分析

CH基团入射到基底表面后,可能发生反弹、吸附或者反应.通过监测入射CH基团中的C, H原子到表面的距离以及CH键长的变化可以区分这些行为.同时,入射CH基团还可能破坏基底结构、甚至溅射出基底中的原有原子,这种破坏作用可以通过监测基底原子配位数目的变化予以分析.

图2给出了不同能量CH基团入射过程中C原子到表面的距离( $d_{C-surf}$ )、H原子到表面的距离( $d_{H-surf}$ )和CH键长( $d_{CH}$ )随时间的变化.根据这些距离可以判断CH是否发生分解反应、是否吸附(或反弹).判定标准为:当 $d_{CH} > 1.4$  Å时,判定CH基团已分解,否则没有分解;当 $d_{C-surf} > 1.85$  Å时,判定C原子已经反弹离开表面,否则判定为C原子吸附在表面或注入;当 $d_{H-surf} > 1.4$  Å时,判定H原子已经反弹离开表面,否则判定为H原子吸附在表面或注入.

图2显示,在较低的能量下(如1.625 eV),入射清洁金刚石表面的CH基团以吸附为主,很少反弹或分解,而入射到吸氢金刚石表面的CH基团则以反弹为主,吸附和分解都很难发生.当入射能量提高后,如(13和39 eV)则无论是清洁金刚石还是吸氢金刚石表面,反弹事件比率明显减少,入射的CH基团都以吸附为主,并伴随有一些分解反应发生.

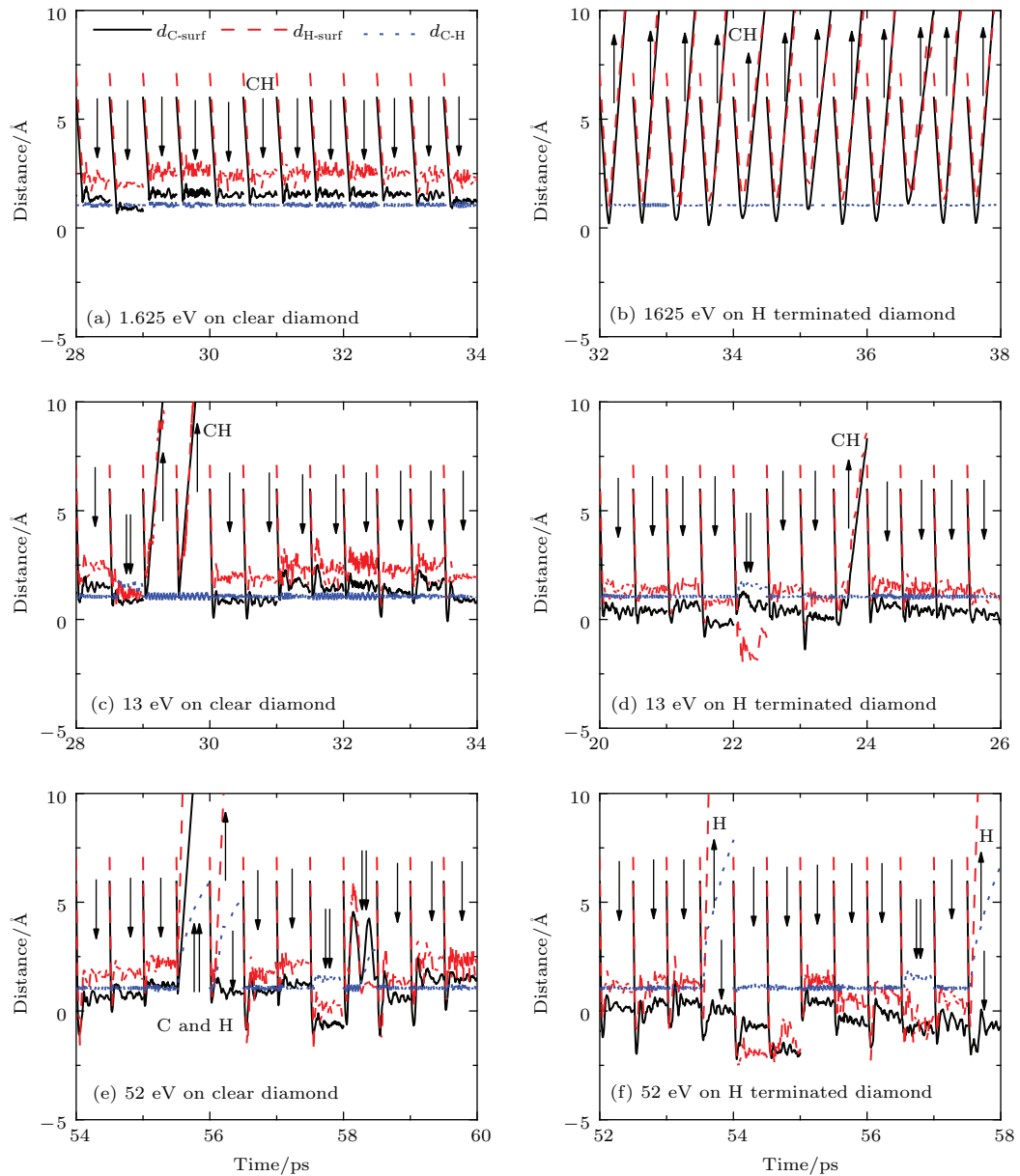


图2 (网刊彩色) CH轰击过程中, C原子到表面距离、H原子到表面距离以及CH键长的变化。每一次入射事件都标有一个或两个箭头: 其中 $\downarrow$ 表示CH基团不分解, 直接吸附在表面;  $\downarrow\downarrow$ 代表CH基团分解成C和H原子, 两者都吸附在表面;  $\uparrow$ 代表CH基团直接反弹;  $\uparrow\uparrow$ 代表CH基团分解成C和H原子, 两者都反弹;  $\uparrow\downarrow$ 则代表CH基团分解后C原子吸附、而H原子反弹; 没有发现只反弹C原子的事件。

Fig. 2. (color online) Variation of distances of C-surface, H-surface, and C-H in collision. For each incident event one or two arrows are labeled.  $\downarrow$  represents CH radical adsorbing at surface directly, no decomposing;  $\downarrow\downarrow$  for CH decomposed into C and H atom, and both adsorbing at surface;  $\uparrow$  for CH rebounding directly.  $\uparrow\uparrow$  for CH decomposed into C and H atom, and both rebounding;  $\uparrow\downarrow$  for CH decomposed into C and H atom, and C adsorbing at surface while H rebounding, respectively. There is no event that C rebounding while H adsorbing.

不同能量下, 分别在清洁金刚石表面和吸氢金刚石表面模拟500次入射事件, 然后对模拟结果进行统计分析, 获得反弹、吸附、反应等事件的发生概率, 结果如图3和图4所示。可以看出, 在所考察的能量范围内, 清洁金刚石表面上(图3)主要发生吸附、反弹、释放一个H原子的反应三种过程, 而在吸

氢金刚石表面上(图4)除了这三种过程之外, 还会发生释放两个H原子或者一个 $H_2$ 分子的脱氢反应过程。

在清洁金刚石表面, 吸附过程始终占绝对优势, 在极低的能量下, 如1.625和3.25 eV, CH基团的吸附概率大于98%, 当入射能量大于6.5 eV

时, 吸附概率在83%—78%之间, 随着能量的升高, 吸附概率略微降低; 反弹概率的最大值出现在6.5—13 eV之间, 约为18%; 而释放H原子的反应过程在能量大于13 eV后才开始发生, 发生概率随着入射能量的提高逐渐增大. 其他事件的发生概率始终很小, 在3%以下.

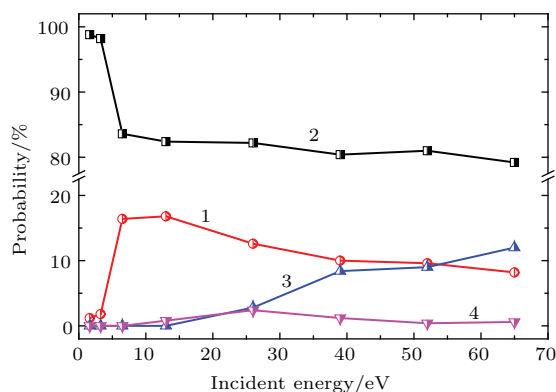


图3 (网刊彩色) CH基团入射清洁金刚石(111)面的事件概率随能量的变化规律 1-反弹; 2-吸附; 3-分解反应并释放一个H原子; 4-其他事件

Fig. 3. (color online) Probabilities of different collision events at clear diamond (111) surface are shown as function of incident energy. 1 represents rebounding, 2 for adsorbing, 3 for decomposing and releasing one H atom, and 4 for others, respectively.

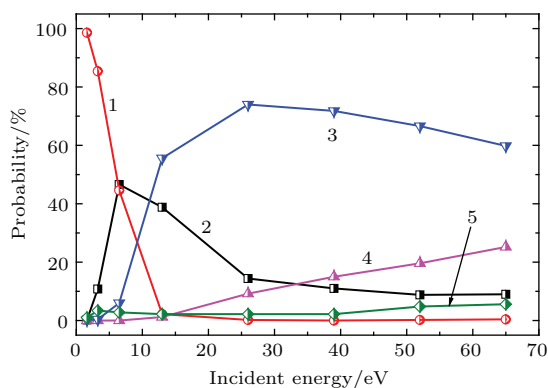


图4 (网刊彩色) CH基团入射吸氢金刚石(111)面的事件概率随能量的变化规律 1-反弹; 2-吸附; 3-分解反应并释放1个H原子; 4-分解反应并释放2个氢原子或者1个H<sub>2</sub>分子; 5-其他事件

Fig. 4. (color online) Probabilities of different collision events at H-terminated diamond (111) surface are shown as function of incident energy. 1 represents rebounding, 2 for adsorbing, 3 for decomposing and releasing one H atom, 4 for decomposing and releasing two H atoms or one H<sub>2</sub> molecule, and 5 for others, respectively.

吸氢金刚石表面发生的情况则很不相同. 在极低能量下, 反弹占绝对优势, 如1.625 eV时反弹概率高达98%, 但是随着入射能量的升高, 反弹概率

迅速减少, 在13 eV时, 已降至2%以下; 吸附过程发生概率随入射能量先快速增加然后缓慢减少, 入射能量在6.5 eV附近时吸附最容易, 约为45%; 释放H原子的反应过程从6.5 eV开始发生, 随着能量的升高, 该反应的发生概率先迅速增加然后缓慢减少, 最大概率约为75%, 出现在20—30 eV之间; 此外, 从13 eV开始发生释放两个H原子或者一个H<sub>2</sub>分子的脱氢反应过程, 其发生概率随着能量的升高而增加.

对于图4中的第4种情形, 基于图2的轨线分析并不能区分是释放了两个氢原子还是释放了一个H<sub>2</sub>分子. 为了区分这两种情况, 可进一步分析脱出的两个H原子的距离 $d_{HH}$ . 如果 $d_{HH} > 0.9$  Å, 则判定为以两个H原子的形式脱氢; 否则判定为以一个H<sub>2</sub>分子的形式脱氢, 图5给出了52 eV的高入射能量条件下的分析结果. 可以看出, 在如此高的能量下, 500个入射事件中, 不释放H原子和H<sub>2</sub>分子的过程发生了46次, 释放一个H原子的反应发生了343次, 释放两个H原子的反应发生了95次, 释放3个H原子的反应发生了11次, 而释放一个H<sub>2</sub>分子的反应只发生了5次. 因此, 可以推断图4中的第4类事件是以释放2个氢原子为主, 而不是释放H<sub>2</sub>分子.

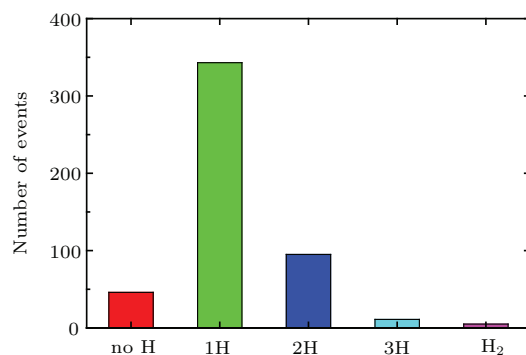


图5 (网刊彩色) CH基团入射吸氢金刚石表面后的脱氢事件分布(52 eV) 从左到右分别对应于不释放H原子和H<sub>2</sub>分子、释放1个H原子、释放2个H原子、释放3个H原子和释放1个H<sub>2</sub>分子

Fig. 5. (color online) Distribution of the dehydrogenating events caused by incident CH radical on H-terminated diamond surface. From left to right, they are for the event that release no hydrogen atoms or molecule, release one, two, three H atoms, and one H<sub>2</sub> molecule, respectively.

CH基团入射金刚石基底后, 除了上述的吸附、反弹、反应之外, 还可能打断基底中的碳键, 对基底结构造成破坏. 通过分析每一次入射事件后基底中

C原子配位数的变化,可以确定破坏程度.图6给出了清洁金刚石基底在不同能量的CH基团轰击下的 $sp^2$ -C和 $sp^3$ -C数目变化的分布直方图.

从图6可以看出,对于清洁金刚石表面,如果入射能量很低,如1.625 eV,绝大多数CH基团入射后会减少1个 $sp^2$ -C,同时增加1个 $sp^3$ -C,这是简单吸附机理的直接反映,与图2和图3给出的机理一致.也有个别入射基团中的C会同时与基底中的2个或3个碳原子成键.如果与2个基底C原子

成键,就会减少1个 $sp^2$ -C,同时增加2个 $sp^3$ -C;如果与3个基底C原子成键,则会减少3个 $sp^2$ -C,同时增加4个 $sp^3$ -C.也会发生增加1个 $sp^2$ -C,减少1个 $sp^3$ -C的情形,这与基底原子间的键被打断有关.图6还显示,能量升高后,每次轰击导致的 $sp^3$ -C和 $sp^2$ -C数目变化量的分布变宽,即每次轰击会减少多个 $sp^3$ -C,同时增加多个 $sp^2$ -C,这是入射CH基团打断了基底碳键的反映.变宽的分布,意味着能量越高,打断的键就越多,对基底的破坏就越严重.

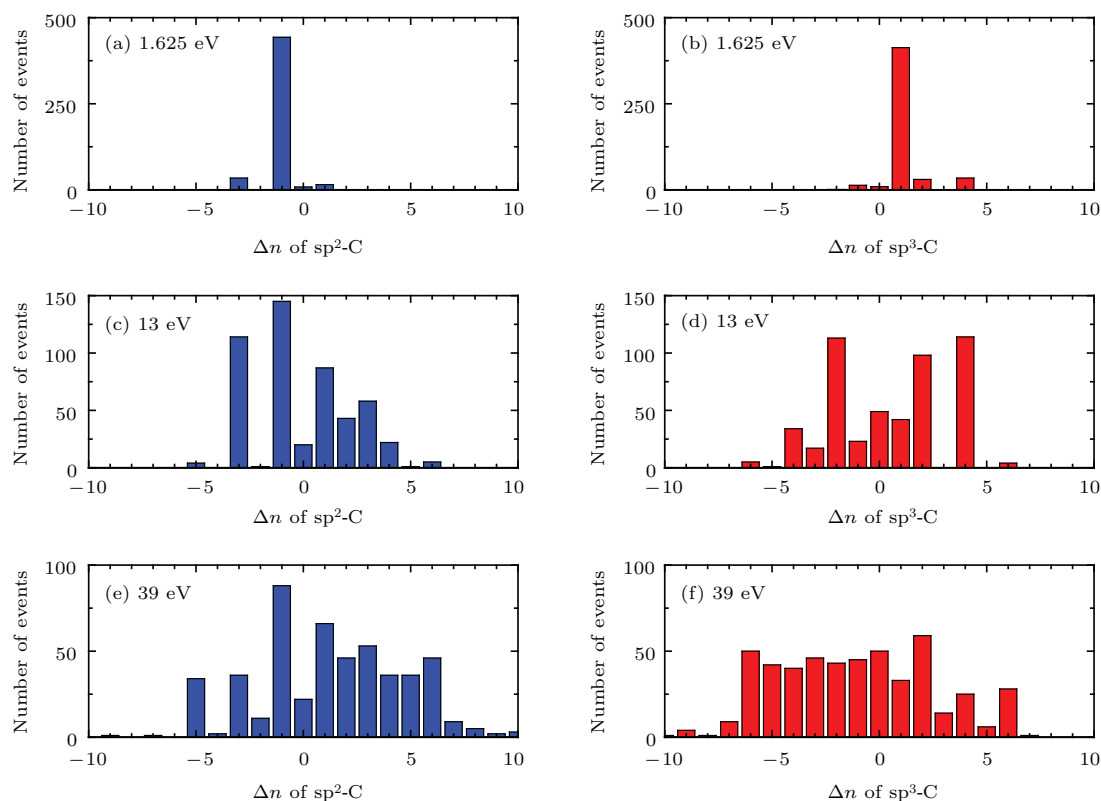


图6 (网刊彩色) 清洁金刚石在不同能量的CH基团轰击下的 $sp^3$ -C变化量和 $sp^2$ -C变化量的分布

Fig. 6. (color online) Distribution of the  $sp^3$ -C and  $sp^2$ -C variations of clear diamond per incident CH event at different energy.

对吸氢金刚石表面的轰击行为也可进行类似分析,结果如图7所示.在1.625 eV的低能量条件下, $sp^3$ -C和 $sp^2$ -C的数目都基本不变,这与图2和图4给出的反弹机理一致.随着能量的升高,每次轰击导致的 $sp^3$ -C和 $sp^2$ -C数目变化量的分布也变宽,表明入射能量越高,基底中就有越多的C键被打断,与清洁金刚石表面的情形类似.但是在分布特征上与清洁金刚石表面的略有不同.例如,在39 eV的入射能量下,对于清洁金刚石表面,图6(e)和图6(f)中的近似平顶分布表明每次轰击打断不同数目的键的概率基本相当.而对于吸氢金刚石表

面,图7(e)图7(f)中的近似弧形分布表明每次轰击打断多个键的概率要比打断少数键的概率小.

图6和图7还表明:在高入射能量下,CH基团的每一次轰击导致 $sp^3$ -C数目和 $sp^2$ -C数目增减情况的差异很大,变化量通常在在0—6个之间.整体趋势是 $sp^3$ -C数目减少,而 $sp^2$ -C数目增加,且能量越高,变化量越大.将这些不同的 $sp^3$ -C和 $sp^2$ -C增减量按照各自的发生概率进行加权平均,就可以得到不同入射能量的CH基团对基底的破坏效果,结果如图8所示.

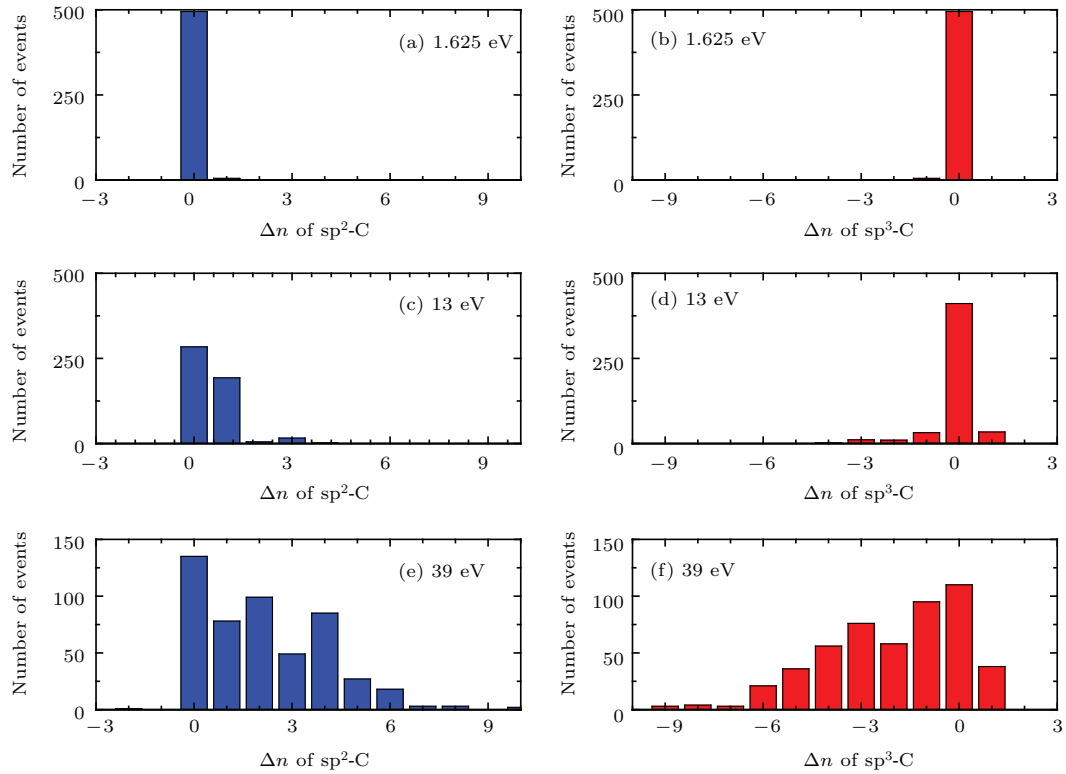

 图7 (网刊彩色) 吸氢金刚石在不同能量的CH基团轰击下的 $sp^3$ -C变化量和 $sp^2$ -C变化量的分布

Fig. 7. (color online) Distribution of the  $sp^3$ -C and  $sp^2$ -C variations of H-terminated diamond per incident CH event at different energy.

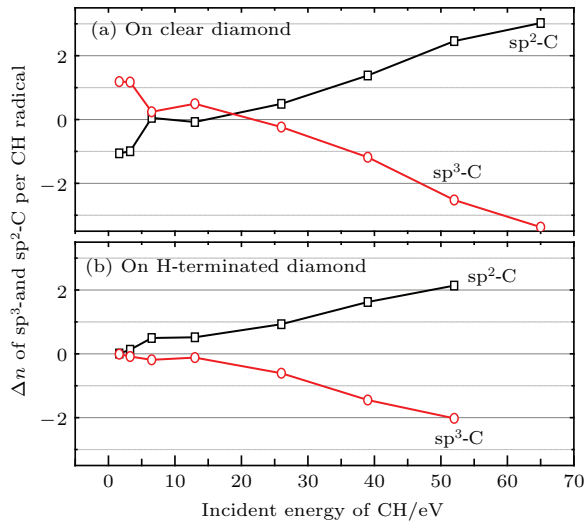

 图8 (网刊彩色) 清洁和吸氢金刚石中的 $sp^3$ -C和 $sp^2$ -C的平均变化数目随轰击能量的变化

Fig. 8. (color online) Average variation of  $sp^3$ -C and  $sp^2$ -C numbers in clear and H-terminated diamond per incident CH radical are shown as function of incident energy.

对清洁金刚石而言, 当入射能量低于13 eV时,  $sp^3$ -C数目增加,  $sp^2$ -C数目减少; 在13 eV以上, 总是 $sp^3$ -C数目减少,  $sp^2$ -C数目增加. 对于吸氢金刚石, 则无论能量高低, 总是 $sp^3$ -C数目减少,  $sp^2$ -C

数目增加. 这意味着要利用CH基团在室温下实现金刚石(111)面的外延生长不太可能. 在高能量下, 由于入射的CH基团更多的是破坏原有金刚石结构, 所以不能发生外延生长. 而在很低的能量下, 清洁金刚石表面虽然通过吸附CH基团可以形成新碳层, 但是新碳层中的C原子都带有一个H原子, 而脱氢过程在低能量下又难以发生, 因此也不能转变为金刚石结构.

### 3.2 CH基团的成膜机理

在本文考察的温度和能量条件下, 虽然不能形成完整的金刚石结构, 但形成无规结构的含氢碳膜却很容易. 对于生长过程中的含氢碳膜, 表面可以划分为氢原子位置、键饱和的碳原子位置以及不饱和的碳原子位置. 这些位置可与清洁金刚石和吸氢金刚石上的不同表面位置相对应. 例如, 清洁金刚石表面上的饱和碳原子和非饱和碳原子位置, 可分别对应于含氢碳膜中没有配位氢原子的饱和碳和非饱和碳位置. 而吸氢金刚石表面全部都是饱和碳原子, 其中有一半全部与碳原子相连, 另一半碳原子上则吸附有一个氢原子, 前者与含氢碳膜中不含配位氢的饱和碳对应, 后者则对应于带有配位氢原

子的饱和碳位置。

从前述各种事件的发生概率可以推断: 1) 在极低的能量条件下, 反应过程不能发生, CH 基团只能吸附在表面的非饱和碳位置, 吸附的 CH 基团中的碳原子仍旧是非饱和的, 后续的 CH 基团在该位置可以进一步吸附, 这导致该位置发生堆积性吸附生长, 形成一个 C 原子配上一个 H 原子的碳链, 这个碳链会覆盖周围的位置, 并和附近的类似碳链较链, 最终形成结构疏松多孔、并且含氢量较高(极限值为 50%)的含氢碳膜; 2) 若将入射能量提高, CH 基团的成膜过程将显著改变. 如果 CH 基团入射在非饱和碳原子位置, 吸附概率很大, CH 基团中的碳原子也是不饱和的, 因此还可以继续生长. 如果 CH 基团入射在饱和碳原子位置, 则要区分对待, 如果这个饱和的碳原子上没有氢原子, 则释放氢原子的反应不能发生, 吸附也不能发生, 但 CH 基团在碰撞过程中可以发生分解, 分解生成的 C 和 H 原子可能在附近的非饱和碳位置发生吸附, 当然也可能反弹出去. 但是如果这个饱和的碳原子上有氢原子, 则 CH 基团可以替代 H 原子, 发生替代反应, 这个反应过程将释放出 1 个 H 原子, 整个系统的含氢量会下降, 而且, 原本饱和的碳位置会变成非饱和碳位置, 从而可以继续生长. 该位置还可以发生脱氢反应, 即入射的 CH 基团分解后, 释放出 2 个 H 原子或者  $H_2$  分子, 脱氢反应的发生会显著降低薄膜中的氢含量, 同时将原本饱和的碳位置转换成非饱和碳位置, 使后续生长得以继续. 这意味着高能条件下的含氢碳膜的生长过程在各个区域都能够发生, 这种均匀的生长过程能够获得更加平整的薄膜.

为了验证上述推断, 我们模拟了不同能量的

CH 基团沉积成膜的过程(分别连续沉积 1500 个 CH 基团), 图 9 为 3.25 eV 和 39 eV 两种能量下的薄膜结构侧视图. 可以看出, 入射能量为 3.25 eV 时, 薄膜表面有富含氢的碳链, 表面也很不平整, 整体结构比较疏松, 氢含量较高. 而能量为 39 eV 时, 表面则比较平整, 结构致密. 氢含量较少, 这与前述的推断相符合.

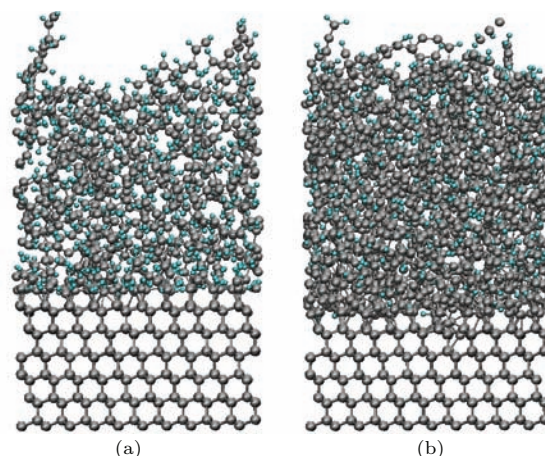


图 9 (网刊彩色) 入射 1500 个 CH 基团后的薄膜结构侧视图 (a) 3.25 eV; (b) 39 eV; 小球为氢原子, 大球为碳原子

Fig. 9. (color online) Side elevations of the structure of films: (a) for 3.25 eV; (b) for 39 eV. The small balls represent H atoms and big balls for C atoms.

图 10 给出了所成碳膜中的氢含量的深度分布. 在 3.25 eV 的入射能量下, 薄膜中的氢含量约为 50%, 与 CH 基团中的 H 含量一致, 说明沉积过程中总是同时增加一个 H 原子和一个 C 原子, 几乎没有导致脱氢反应的发生. 而当能量增加到 39 eV 时, 薄膜中的氢含量已经减少至 30%, 说明高能量下有脱氢反应发生, 这进一步支持了前述的生长机理.

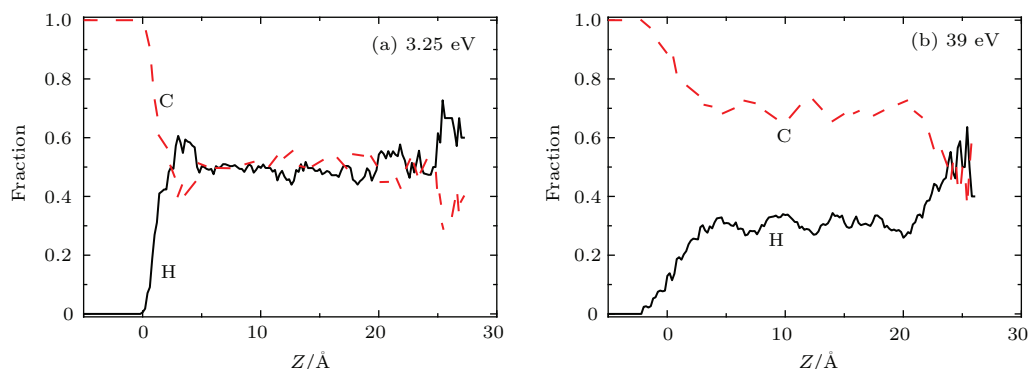


图 10 (网刊彩色) 含氢碳膜中的碳原子、氢原子含量的深度分布

Fig. 10. (color online) Depth profile of C and H atoms in the films.

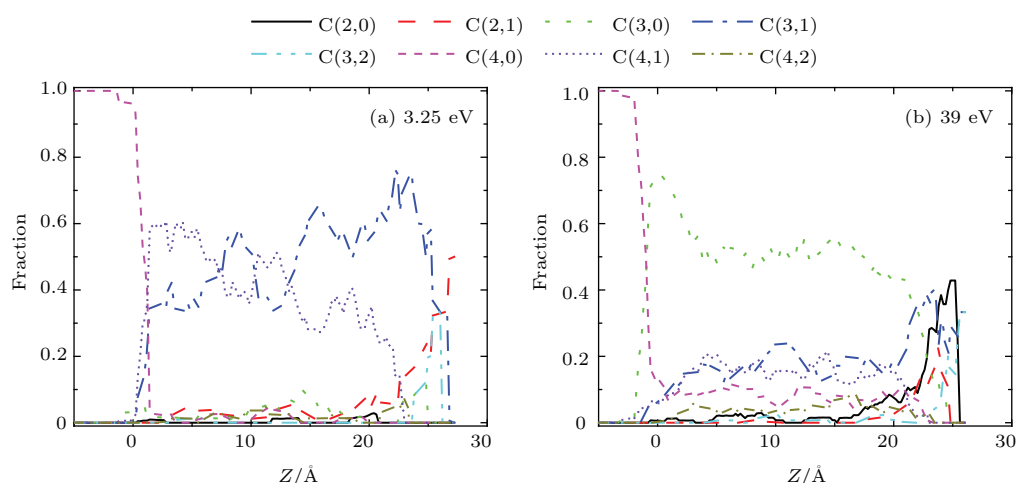


图 11 (网刊彩色) 含氢碳膜中的碳原子成键状况的深度分布  $C(n,m)$  代表配位数为  $n$  的碳原子, 且配位原子中有  $m$  个氢原子  
Fig. 11. (color online) Depth profile of coordination of C atoms in films.  $C(n,m)$  stands for C atoms with  $n$  coordination atoms and  $m$  coordination H atoms.

图 11 分析了薄膜中碳原子的成键状况. 在 3.25 eV 的较低能量下, 薄膜中的  $sp^3$ -C 和  $sp^2$ -C 大约各占一半, 而且这些  $sp^3$ -C 和  $sp^2$ -C 都分别含有一个配位氢原子, 这是吸附机理的结果. 而在 39 eV 的较高能量下, 薄膜中的  $sp^3$ -C 含量明显下降,  $sp^2$ -C 含量增加, 而且大多数  $sp^2$ -C 都没有配位的氢原子, 这是脱氢反应的结果.

## 4 结 论

通过分子动力学模拟, 对比研究了不同能量的 CH 基团在清洁金刚石和吸氢金刚石表面的碰撞行为, 揭示了不同能量条件下 CH 基团的成膜机理. 在低能量条件下是堆积性吸附生长; 高能量条件下, 会发生释放 1 个 H 原子和释放 2 个氢原子的脱氢反应, 而释放  $H_2$  分子的脱氢反应很少发生. 在低能情况下, 单纯的吸附生长模式导致薄膜结构疏松多孔, 表面有含氢的链状结构, 而内部的碳原子, 无论是  $sp^3$ -C 还是  $sp^2$ -C, 其配位原子中大多有 1 个氢原子; 在高能条件下, 脱氢反应开始介入, 这些反应导致氢含量和  $sp^3$ -C 含量下降, 同时使得薄膜生长更加均匀, 表面更为平整. 高能 CH 基团沉积而成的薄膜以  $sp^2$ -C 为主, 而且大多数  $sp^2$ -C 都没有氢原子作为配位原子.

## 参考文献

- [1] Erdemir A 2004 *Tribol. Inter.* **37** 577
- [2] Bewilogua K, Hofmann D 2014 *Surf. Coat. Tech.* **242** 214

- [3] Lin Z Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 068201
- [4] Aijaz A, Sarakinos K, Raza M, Jensen J, Helmersson U 2014 *Diamond Relat. Mater.* **44** 117
- [5] Polaki S R, Kumar N, Ganesan K, Madapu K, Bahuguna A, Kamruddin M, Dash S, Tyagi A K 2015 *Wear* **338-339** 105
- [6] Wang Y J, Li H X, Ji L, Zhao F, Kong Q H, Wang Y X, Liu X H, Quan W L, Zhou H D, Chen J M 2011 *Surf. Coat. Tech.* **205** 3058
- [7] Liu D G, Tu J P, Gu C D, Hong C F, Chen R, Yang W S 2010 *Surf. Coat. Tech.* **205** 2474
- [8] Wang Y F, Guo J M, Zhao J, Ding D L, He Y Y, Zhang J Y 2015 *Mater. Lett.* **143** 188
- [9] Krishnamurthy S, Butenko Y V, Dhanak V R, Hunt M R C, Šiller L 2013 *Carbon* **52** 145
- [10] Dai Y, Dai D D, Yan C X, Huang B B, Han S H 2005 *Phys. Rev. B* **71** 075421
- [11] Dai Y, Yan C X, Li A Y, Zhang Y, Han S H 2005 *Carbon* **43** 1009
- [12] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Huang B B 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235448
- [13] 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]
- [14] Quan W L, Li H X, Zhao F, Ji L, Du W, Zhou H D, Chen J M 2010 *Phys. Lett. A* **374** 2150
- [15] Quan W L, Li H X, Ji L, Zhao F, Du W, Zhou H D, Chen J M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 514 (in Chinese) [权伟龙, 李红轩, 吉利, 赵飞, 杜雯, 周惠娣, 陈建敏 2010 物理学报 **59** 514]
- [16] Gou F, Gleeson M A, Kleyn A W 2007 *Surf. Sci.* **601** 3965
- [17] Quan W L, Sun X W, Song Q, Fu Z J, Guo P, Tian J H, Chen J M 2012 *Appl. Surf. Sci.* **263** 339
- [18] Song Q, Ji L, Quan W L, Zhang L, Tian M, Li H X, Chen J M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 030701 (in Chinese) [宋青, 吉利, 权伟龙, 张磊, 田苗, 李红轩, 陈建敏 2012 物理学报 **61** 030701]

- [19] Zhou A, Xiu X Q, Zhang R, Xie Z L, Hua X M, Liu B, Han P, Gu S L, Shi Y, Zheng Y D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017801
- [20] Li C H, Han X J, Luan Y W, Li J G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 116101
- [21] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 783
- [22] Berendsen H J C, Postma J P M, Vangunsteren W F, Dinola A, Haark J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [23] Hu Y H, Sinnott S B 2004 *J. Comput. Phys.* **200** 251
- [24] Rapaport D C 2004 *The Art of Molecular Dynamics Simulations* (2nd Ed.) (New York: Cambridge University Press) p308

# Collision reactions of CH radical on diamond and their effects on the carbon film growth\*

Song Qing<sup>†</sup> Quan Wei-Long Feng Tian-Jun E Yan

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

( Received 26 July 2015; revised manuscript received 28 October 2015 )

## Abstract

The growth mechanism of hydrogenated carbon films in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is complicated and much attention has to be paid to it for the unique properties of carbon films. In this paper molecular dynamics simulations are carried out to illustrate the collision behaviors of CH radical on the clear and hydrogenated diamond (111) surface with varying incident energy (from 1.625 to 65 eV), aiming at the growth mechanism of hydrogenated carbon film by PECVD. Our simulations show that the behaviors of incident CH radical can be divided into adsorbing, rebounding, reaction releasing one H atom and reaction releasing two H atoms, while the reaction releasing one H<sub>2</sub> molecule rarely occurs. At low incident energy, selective adsorption of CH at unsaturated surface C site is the dominated growth mechanism since no reactions can conduct. Such growth model results in films with rough surface, high hydrogen fraction, and loose structure. As the incident energy increases, two chemical reactions that one releases one H atom and the other releases two H atoms are important. Caused by these reactions, the saturated C site in the surface will be transferred into unsaturated one, so that it can further adsorb subsequently incident CH radicals. The occurrence of these reactions makes films grow more uniformly, leading to the smoothness and dense structure of the films. The hydrogen fraction in the films will be reduced by these reactions. To confirm the above growth mechanism, the carbon film growth from CH radicals are then simulated. The film obtained with low energy (3.25 eV) CH radicals is found to be loose, rough, and have many carbon chains with adsorbed hydrogen atoms on the surfaces, while the film produced with high energy (39 eV) radicals are dense, smooth and the chains on the surfaces are short and have less hydrogens. On the other hand, most of the C atoms in the films deposited with low energy have one H atom as coordination, while for high energy most of C atoms in the films have no H atom as coordination. These observations agree well with the proposed growth mechanism. The destruction effects caused by the incident CH radicals are also analyzed based on the variation of the sp<sup>2</sup>-C and sp<sup>3</sup>-C in the films.

**Keywords:** diamond, carbon film, surface reaction, molecular dynamics simulation

**PACS:** 07.05.Tp, 34.10.+x, 52.77.Dq

**DOI:** 10.7498/aps.65.030701

\* Project supported by the Gansu Natural Science Foundation, China (Grant No. 1310RTZA042), the Gansu University Scientific Study Project, China (Grant No. 212105) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51365027).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [songqing\\_lz@126.com](mailto:songqing_lz@126.com)