

# 含氢碳膜的生长机制: 分子动力学模拟研究低能量 CH 基团的作用\*

宋青<sup>1)†</sup> 吉利<sup>2)</sup> 权伟龙<sup>1)</sup> 张磊<sup>1)</sup> 田苗<sup>1)</sup> 李红轩<sup>2)</sup> 陈建敏<sup>2)</sup>

1) (兰州交通大学数理与软件工程学院, 兰州 730070)

2) (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)

(2011年3月12日收到; 2011年5月31日收到修改稿)

探索等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 技术中含氢碳膜的生长机理, 制备出常态超润滑含氢碳膜是表面工程技术领域的目标之一. 基于 REBO 势函数, 采用分子动力学模拟方法, 通过对比研究 CH 基团在清洁金刚石和吸氢金刚石表面的沉积行为, 发现低能量 CH 基团在清洁金刚石 (111) 面上的吸附效率大于 98%, 而在吸氢金刚石 (111) 面上的吸附效率低于 1%. 结果表明 PECVD 法制备含氢碳膜时, 低能量 CH 基团对薄膜生长的贡献主要来自于其在表面非饱和 C 位置的选择性吸附.

**关键词:** 碳膜生长, CH 基团, 分子动力学模拟

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

## 1 引言

含氢碳膜是碳膜的一种, 它一方面继承着类金刚石膜高硬度的力学特性, 另一方面又在真空或者惰性气氛中展示出了超润滑特性<sup>[1-4]</sup>, 这种独特的性能使得含氢碳膜在精密机械领域的应用潜力巨大. 目前, 可以用许多方法来制备含氢碳膜, 其中等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 技术的应用最为广泛<sup>[5-10]</sup>. 大量的实验研究表明, PECVD 技术在不同条件下制备出的含氢碳膜的结构和性能迥异. 如何统一地阐述 PECVD 技术中不同结构的含氢碳膜的生长机制及其与性能的关系, 是碳膜材料研究的一个挑战性课题.

在实验上, 一方面, 目前的 PECVD 设备一般都不具备实时分析等离子体成分的能力, 另一方面, 目前的薄膜表征技术还很难分析薄膜中的 H 含量及其成键状况, 这导致用实验方法研究含氢碳膜的生长机制在目前还很难取得深入的研究结果. 因此

计算机模拟技术就成为研究含氢碳膜生长机制的可行方案之一<sup>[11-22]</sup>.

在模拟研究方面, 马天宝等<sup>[14,15]</sup> 采用分子动力学方法模拟了 C 原子在金刚石表面的沉积过程, 得到了 sp<sup>3</sup>-C 含量高达 80% 的纯碳膜, 并在生长机制上将入射 C 原子的行为分成表面“冷冻”、表面迁移、注入和反弹四种, 指出了低入射能时会出现链状生长模式. 马天宝等<sup>[16]</sup> 模拟了 C<sub>60</sub> 团簇沉积纯碳膜的过程, 发现 C<sub>60</sub> 入射能量小于 20 eV 时, 薄膜疏松, 有较多空洞存在, 当能量大于 20 eV 时, 薄膜就会比较致密, 且 sp<sup>3</sup>-C 含量较高. 郭峰等<sup>[17]</sup> 采用分子动力学方法模拟研究了 CH<sub>3</sub> 在 SiC 表面上沉积含氢碳膜的过程, 指出 H 沉积率随着入射能量的升高而降低, 但 C 沉积率对入射能量并不敏感. 张宇军等<sup>[18]</sup> 通过分子动力学模拟研究比较了 CH<sub>3</sub>, 线状 C<sub>3</sub>H 和环状 C<sub>3</sub>H 沉积含氢碳膜的过程, 结果表明 CH<sub>3</sub> 基团有利于形成高含 H 量的碳膜, 但致密度较低, 而 C<sub>3</sub>H 有利于形成致密碳膜,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50705093 和 50575217)、国家创新团队基金 (批准号: 50421502) 和国家重点基础研究计划 (批准号: 2007CB607601) 资助的课题.

† E-mail: songqing.lz@126.com

但 H 含量也较低. 我们通过模拟 C, H 原子混合沉积含氢碳膜, 考察了入射能量和 H 含量对薄膜生长过程和性能影响 [19-21], 确认了薄膜中的 H 含量和气源中的 H 含量存在正比关系.

如上所述, 含氢碳膜生长过程的计算机模拟研究已经取得了许多进展, 但距离明确含氢碳膜的生长机制还很远. 众所周知, PECVD 技术中含氢碳膜的生长过程十分复杂, 是 C, H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H 等多种不同能量、不同入射角、

不同取向的活化物质的共沉积过程 [11], 成膜过程还涉及到基底种类、温度、形貌等因素. 要阐述含氢碳膜的生长机制和不同结构的成因, 就需要明确每一种因素所起到的作用和贡献. 我们之前的研究已经阐述了 H 原子对含氢碳膜的生长和结构的影响 [19-21]. 为了明确 CH 基团对碳膜生长和结构的影响, 本文基于 REBO 势函数 [23], 通过分子动力学方法, 对比研究了低能量 CH 基团在清洁金刚石和吸氢金刚石 (111) 面的轰击行为.

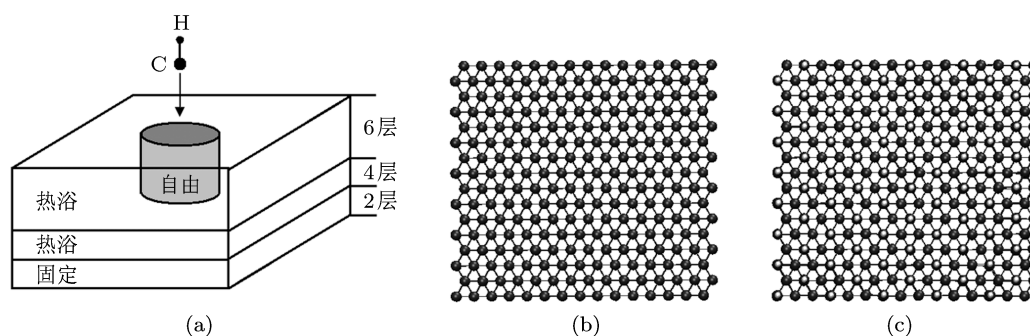


图 1 CH 基团的入射模型 (a) 入射模型; (b) 金刚石 (111) 面; (c) 吸氢金刚石 (111) 面. 黑色球为 C 原子, 白色为吸附的 H 原子

## 2 模型和计算

图 1(a) 为 CH 基团入射基底的模拟模型. 基底为金刚石 (111) 面时 (图 1(b)), 包含 12 层共 960 个 C 原子. 基底为吸氢金刚石 (111) 面时 (图 1(c)), 则包含 13 层共 1040 个原子, 顶层 80 个 H 原子, 其余 12 层为 960 个 C 原子. 基底最底部 2 层原子固定不动, 顶部 6 层 (吸 H 后为 7 层) 分成两个部分, 其中以 CH 基团入射位置为轴、半径为 6.6 Å 的圆柱体内的原子完全只按照其实际受力进行运动, 不附加任何限制. 圆柱体外的原子则和中间 4 层原子一起构成热浴, 这些原子除了按照其受力进行运动外, 还要通过 Berendson 方法调整速度从而控制体系的温度 [24,25]. 模拟的基底温度设定在室温 300 K. 动力学迭代过程选用了精度较高的 4 阶预测校正法 [26], 迭代时间步长取 0.2 fs. 原子间的相互作用由 Brenner 提出的 REBO 势函数描述 [23].

整个模拟过程可用图 2 所示的流程表示, 即首先将基底热弛豫 1 ps, 并记录存储弛豫后所有基底原子的位置、速度、加速度等物理量, 然后在基底上方 6 Å 的位置引入一个垂直于表面、C 原子朝向基底的 CH 基团, 基团的入射能为 1.625 eV, *xy* 坐标随机选取. 引入 CH 基团后进行 1 ps 的动力学

演化, 并在每一步记录 CH 基团的坐标. 然后再次引入未入射 CH 基团时的基底原子的坐标、速度和加速度, 以回到初始状态, 模拟另一个 CH 基团的入射过程. 如此重复, 模拟 500 次 CH 入射事件, 最后对 500 次 CH 入射行为进行统计分析.

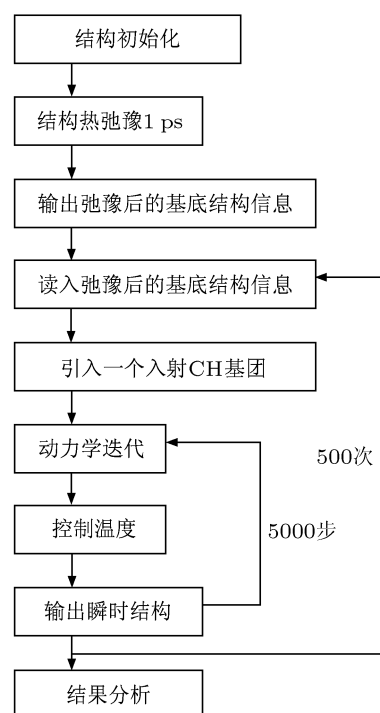


图 2 模拟程序流程图

### 3 结果分析

#### 3.1 CH 的轰击行为

图 3 显示了 CH 基团入射过程中 C, H 原子到基底表面的距离和 CH 键长的变化. 图 3(a) 显示, 入射到清洁金刚石表面的 12 个 CH 基团中有 11 个吸附在表面, 只有一个 CH 基团发生了反弹 (箭头所示), 并且 CH 键长基本不变. 这表明在清洁金刚石表面上, 低能量 CH 基团入射后以吸附为主, 不会解离, 也很少反弹. 而图 3(b) 中入射的 12 个 CH 基团全部都发生了反弹, 没有出现吸附现象, 并且反弹的 CH 键长也基本不变, 这表明在吸氢金刚石表面上, 低能量 CH 基团入射后将以反弹为主, 很难发生吸附, 也不会解离.

事实上, 可以把 CH 基团入射表面后的行为分为: 1) 直接吸附; 2) 直接反弹; 3) 解离后 C, H 都吸附; 4) 解离后 C, H 都反弹; 5) 解离后 C 吸附, H 反弹; 6) 解离后 H 吸附, C 反弹, 共六种情形. 模拟过程中, 我们这样区分这六种情形: 首先计算入射 CH 基团碰撞完成后的键长  $l$ , 如果  $l > 1.8 \text{ \AA}$  则判定为解离, 否则就没有解离. 之所以以  $1.8 \text{ \AA}$  为标准是因为在 REBO 势函数中 C, H 原子间相互作用的截断半径就是  $1.8 \text{ \AA}$ . 同时还分别计算 C 原子、H 原子到表面的距离  $d_C$  和  $d_H$ , 如果  $d_C < 3.0 \text{ \AA}$ , 则 C 吸附在表面, 否则是 C 反弹了. 同样, 如果  $d_H < 3.0 \text{ \AA}$ , 则 H 吸附在表面, 否则就是 H 反弹. 为了定量地说

明 CH 基团的沉积规律, 我们分别在清洁金刚石表面和吸氢金刚石表面入射 500 个能量为  $1.625 \text{ eV}$  的低能量 CH 基团, 并根据上述规则对沉积行为进行判断, 结果列于表 1.

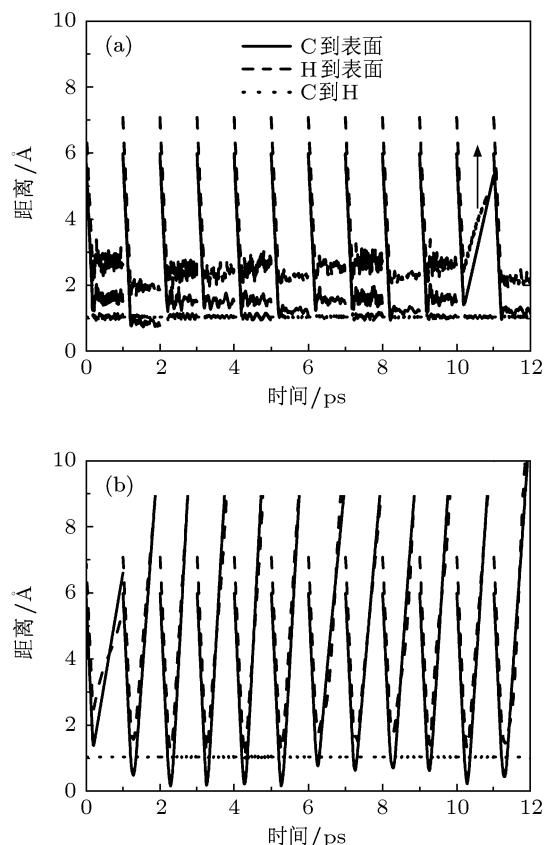


图 3 CH 基团中的 C, H 距离到基底表面的距离和 CH 键长在入射过程中的变化 (a) 清洁金刚石表面; (b) 吸氧金刚石表面

表 1 清洁金刚石和吸氢金刚石 (111) 面上入射的 500 个 CH 基团

类别	清洁金刚石 (111)	吸氢金刚石 (111)
入射 CH 基团次数	500	500
直接吸附 CH 基团次数	492	1
直接反弹 CH 基团次数	8	499
解离后 C, H 都吸附次数	0	0
解离后 C, H 都反弹次数	0	0
解离后 C 吸附, H 反弹次数	0	0
解离后 H 吸附, C 反弹次数	0	0

表 1 中的数据显示: 在清洁金刚石表面上, 入射的 500 个 CH 基团中有 492 个吸附在表面 (吸附几率约 98%), 而在吸氢金刚石表面上, 入射的 500 个 CH 基团中只有 1 个吸附在表面 (吸附概率仅有 0.2%), 在两种表面上都没有 CH 基团因为碰撞

而发生解离. 这是容易理解的, 因为  $1.625 \text{ eV}$  的入射能量远小于 CH 键的键能 (约为  $4.31 \text{ eV}$ ), 几乎不可能发生解离. 综上所述, 在  $1.625 \text{ eV}$  的低入射能量下, 在清洁金刚石表面上, CH 基团只以很大的概率吸附, 而在吸氢金刚石表面几乎全部为反弹. 该

结果有助于理解低能量 CH 基团在含氢碳膜生长过程中所发挥的作用.

### 3.2 低能量 CH 基团对含氢碳膜生长的作用

在 1.625 eV 的低入射能量下, CH 基团因碰撞而解离的化学反应过程几乎不可能发生, 容易预见低能量 CH 基团对含氢碳膜生长的贡献主要来自于其在表面的吸附, 并且这种吸附显然和表面状况密切相关.

如前所述, 低能量 CH 基团在吸氢金刚石表面上几乎不能吸附, 而吸氢金刚石表面仅有 H 位置和裸露的 C 位置两种, 而且裸露的 C 位置也是键饱和的  $sp^3$ -C, 这表明低能量的 CH 基团无论是入射到 H 位置还是键饱和  $sp^3$ -C 位置, 都将反弹, 不能吸附 (吸附几率仅为 0.2%). 另一方面, 在清洁金刚石表面也只有非键饱和  $sp^2$ -C 和键饱和  $sp^3$ -C 两种位置, 且各占 50%, 但清洁的金刚石表面低能量 CH 基团吸附几率高达 98%, 其原因为非键饱和  $sp^2$ -C 是表层原子, 而键饱和  $sp^3$ -C 位置较低, 是次表层原子, 因此绝大多数 CH 基团是和表面的非键饱和  $sp^2$ -C 相作用, 除非 CH 基团及其精确地正对着  $sp^3$ -C 位置入射才会与键饱和的  $sp^3$ -C 相作用, 并被反弹, 因而反弹概率也就很低.

对于生长中的含氢碳膜而言, 若假定表面是原子级平整的, 则任何时刻的瞬时表面都可以划分成三种位置, 即 H 位置、键饱和的  $sp^3$ -C 位置和非键饱和的 C 位置. 本文所采用的模型中, 吸氢金刚石表面的 H 位置可对应于生长表面上的 H 位置, 清洁金刚石表面的  $sp^2$ -C 位置可对应于生长表面上非键饱和的 C 位置, 而吸氢金刚石表面的 C 位置以及清洁金刚石表面的  $sp^3$ -C 位置都对应于生长表面上键饱和的  $sp^3$ -C 位置. 若用低能量 CH 基团沉积含氢碳膜, 则只有 CH 基团入射到非键饱和的 C 位置才会以很大的概率吸附, 否则, 入射到其他位置, 如 H 位置或者饱和的  $sp^3$ -C 位置, 则以反弹为主, 很难发生吸附. 这意味着 PECVD 技术的低能量 CH 基团对含氢碳膜生长的贡献主要来自于其在薄膜表面非键饱和的 C 位置的选择性吸附. 吸附之后, 该位置会高于周围的位置, 且新增的 C 原子是非键饱和的, 因此更容易吸附后来的 CH 基团, 这会导致入

射 CH 基团在这些位置的堆积生长. 由此可以推断, 若用低能量 CH 基团沉积含氢碳膜, 由于选择性堆积, 薄膜表面结构将会很不平整, 且堆积到一定程度之后, 不同堆积位置之间粘结将导致薄膜结构疏松, 多孔洞.

为了验证上述的低能量 CH 基团的成膜机制, 我们模拟了连续入射 2000 个 1.625 eV 低能量 CH 基团生长含氢碳膜的过程, 所得薄膜结构如图 4 所示. 从图中可以看出: 薄膜表面有许多附着 H 的碳链, 这种富氢碳链实际上就对应着 CH 基团在表面上的堆积性吸附, 随着碳链的增长, 相互之间会出现较链, 形成较大的空隙, 之后入射的 CH 基团虽然可能压缩这个空隙, 但薄膜整体上仍是结构疏松, 有孔洞, 表面也不平整, 和我们的预期一致.

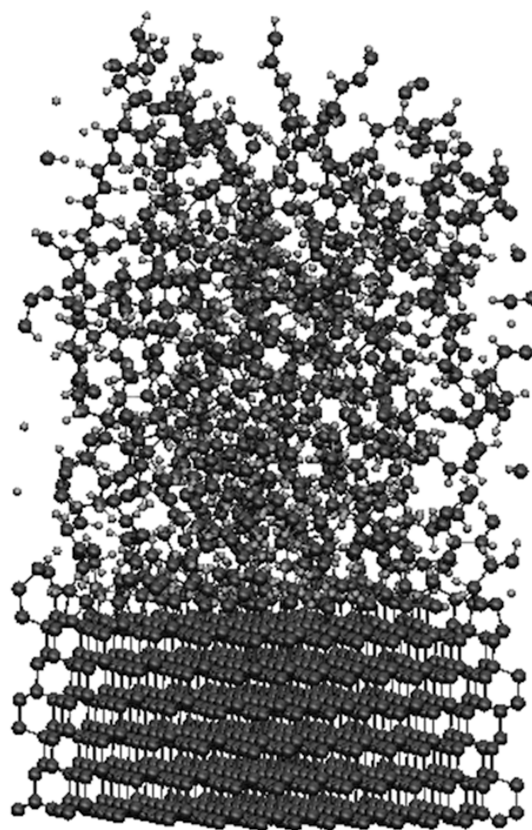


图 4 在清洁金刚石 (111) 入射 2000 个低能量 CH 基团后的含氢碳膜

## 4 总结

我们采用分子动力学方法, 通过对比研究低能量 CH 基团在清洁金刚石表面和吸氢金刚石表面的入射行为, 揭示了低能量 CH 基团在含氢碳膜生

长过程中所发挥的作用和机制. 低入射能量下, CH 基团在金刚石表面上发生吸附的概率大于 98%, 而在吸氢金刚石表面上, 吸附概率极小 (< 1%). 对于 PECVD 技术中含氢碳膜的生长过程而言, 生长中的表面可分为 H 位置、饱和 C 位置和非饱和 C 位置三种. 等离子气氛中的低能量 CH 基团, 如果入射到 H 位置或者饱和 C 位置, 则很难发生吸附, 但如果入射到非饱和 C 位置, 则吸附概率很大, 这

意味着低能量 CH 基团对含氢碳膜生长过程的贡献来自于其在表面的选择性吸附堆积, 得到的含氢碳膜结构疏松、表面不平整、会出现原子链.

实际上, PECVD 技术中含氢碳膜的成膜过程是多种分子、原子、离子、基团的共沉积过程, 即使单纯对于 CH 基团, 要明确其对薄膜生长的贡献, 还需要了解入射能量、基团取向、入射角、基底温度等因素的影响. 这也是我们进一步研究的方向.

- [1] Erdemir A 2004 *Tribo. Inter.* **37** 577
- [2] Eryilmaz O L, Erdemir A 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 7401
- [3] Zhao F, Li H X, Ji L, Mo Y F, Quan W L, Du W, Zhou H D, Chen J M 2009 *Surf. Coat. Technol.* **203** 981
- [4] Eryilmaz O L, Erdemir A 2008 *Surf. Coat. Technol.* **203** 750
- [5] Fontaine J, Mogne T L, Loubet J L, Belin M 2005 *Thin Solid Films* **482** 99
- [6] Yamazato M, Mizuma I, Higa A 2010 *Diamond. Relat. Mater.* **19** 695
- [7] Wang X, Wang P, Yang S R, Zhang J Y 2008 *Wear* **265** 1708
- [8] Lifshitz Y 2003 *Diamond. Relat. Mater.* **12** 130
- [9] Wang Q, Wang C B, Wang Z, Zhang J Y, He D Y 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 1836
- [10] Wu L H, Zhang X Z, Yu Y, Wan C H, Tan X Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037807 (in Chinese) [吴利华, 章晓中, 于奕, 万蔡华, 谭新玉 2011 物理学报 **60** 037807]
- [11] Neyts E, Bogaerts A, van de Sanden M C M 2007 *J. Phys. Conf. Series* **86** 012020
- [12] Jäger H U, Yu Belov A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 024201
- [13] Marks N 2005 *Diamond. Relat. Mater.* **14** 1223
- [14] Ma T B, Hu Y Z, Wang H 2009 *Diamond. Relat. Mater.* **18** 88
- [15] Ma T B, Hu Y Z, Wang H, Li X 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035425
- [16] 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]
- [17] Guo F, Meng C L, Zhou L Z, Qiu Q 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 8517
- [18] Zhang Y J, Dong G N, Mao J H, Xie Y B 2007 *Chin. 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] Quan W L, Li H X, Zhao F, Ji L, Du W, Zhou H D, Chen J M 2010 *Phys. Lett. A* **374** 2150
- [20] Quan W L, Li H X, Zhao F, Ji L, Du W, Zhou H D, Chen J M 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 088102
- [21] Quan W L, Li H X, Zhao F, Ji L, 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]
- [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, 孙立志, 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
- [24] Berendsen H J C, Postma J P M, Vangunsteren W F, Dinola A, Haark J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [25] Hu Y H, Sinnott S B 2004 *J. Comput. Phys.* **200** 251
- [26] Rapaport D C 2004 *The Art of Molecular Dynamics Simulations* (2nd Ed.) (New York: Cambridge University Press) p308

# Growth mechanism of hydrogenated carbon films: molecular dynamics simulations of the effects of low energy CH radical\*

Song Qing<sup>1)†</sup> Ji Li<sup>2)</sup> Quan Wei-Long<sup>1)</sup> Zhang Lei<sup>1)</sup> Tian Miao<sup>1)</sup>  
Li Hong-Xuan<sup>2)</sup> Chen Jian-Min<sup>2)</sup>

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

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

(Received 12 March 2011; revised manuscript received 31 May 2011)

## Abstract

Molecular dynamics simulations are carried out to investigate the effect of low energy CH radical on the growth of hydrogenated carbon film. The results show that the adsorption rate of CH on clear diamond(111) is about 98%, while on hydrogenated diamond (111) the adsorption rate is lower than 1%. It indicates that the selective adsorption of low energy CH radical at the unsaturated surface C site is the dominated mechanism of the hydrogenated carbon film growth in PECVD.

**Keywords:** carbon film growth, CH radical, molecular dynamics simulation

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

---

\* 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), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007 CB607601).

† E-mail: songqing\_lz@126.com