

含氢类金刚石膜沉积过程的分子动力学模拟

张宇军 董光能* 毛军红 谢友柏

(西安交通大学润滑理论及轴承研究所, 现代设计及转子-轴承系统教育部开放实验室, 西安 710049.)

* 联系人, E-mail: donggn@mail.xjtu.edu.cn

摘要 含氢类金刚石膜(diamond-like carbon, DLC)的超低摩擦特性与其沉积制备过程密切相关. 采用分子动力学模拟的方法, 计算了以CH₃基团为沉积物, 在多种不同入射能下制备含氢DLC膜的动力学过程. 通过沉积原子数统计分析、薄膜密度和sp杂化分析考察了含氢DLC膜的结构特性. 通过比较模拟结果, 发现随着入射轰击能量的增加, 含氢类金刚石膜中碳的含量总体上呈现增加的趋势; 在含氢DLC膜中所沉积的氢原子数存在峰值, 峰值前后变化趋势相反, 大于 80 eV以后趋于饱和与稳定, 薄膜相对密度也随之增加, 达到 50 eV时趋于稳定值; 膜中碳原子比氢原子具有更强的成键能力, 易与基底发生化学吸附; 沉积源基团的氢含量决定生长成膜以后的薄膜氢含量, 沉积源基团中的氢含量高, 则所生长薄膜的氢含量高.

关键词 含氢类金刚石膜 分子动力学模拟 入射能

类金刚石(diamond-like carbon, DLC)膜以其优异的摩擦学性能成为当前薄膜研究的热点, 尤其在燃料电池的压缩机和膨胀机中, 具有超低摩擦系数、超小磨损率、无污染且耐磨性好的含氢DLC膜得到了极其广泛的研究, 应用前景十分广阔 [1].

但国内外对DLC膜的探索大多集中在无氢DLC膜的模拟研究上, 沉积源基团(species)的选择多以C, C₂以及碳团簇为主 [2,3], 对含氢DLC膜的理论研究相对较少. Neyts等人 [4]初步研究了含氢DLC膜的生长特性以及各种基团的反应活性与黏着效率, 但是未就以CH₃为沉积源基团的含氢DLC膜的生长与结构特性进行分析. Huang等人 [5]以CH₃和CH₂为沉积源基团模拟生长了DLC膜并考察了其杂化特性, 但是未就其沉积特性进行阐述和分析. 而CH₃基团大量存在于等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)环境中 [6], 并且PECVD方法是目前制备超低摩擦碳(near frictionless carbon, NFC)膜的主要手段之一 [7,8]. 因此, 本文采用CH₃为沉积源基团, 模拟计算了含氢DLC膜的生长沉积过程, 通过沉积原子数统计分析、密度分析和杂化分析, 考察了含氢DLC膜的结构特性, 从而有助于实验室制备NFC膜工艺参数的确定.

1 模型与计算方法

分子动力学模拟(molecular dynamics simulation,

MDS)是采用各种经验力场, 根据原子间的作用势函数求解各个粒子的Hamilton运动方程, 在一定的尺度内(足够满足各态历经条件), 得到确定系综(ensemble)下粒子在相空间的演化轨道, 进而计算其统计热力学特性, 得到体系各种性质的计算方法. 在Hamilton体系下, 粒子所受到的作用力只与总势能有关, 本文采用修正了势函数截断半径的Brenner(#2)势函数来模拟计算沉积DLC膜, 其函数形式如下 [9,10]:

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V^R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij} V^A(r_{ij})],$$

式中 E_b , V^R 和 V^A 分别是结合能(即势能)、排斥项和吸引项, r_{ij} 是 i 原子和 j 原子之间的距离, \bar{b}_{ij} 是键序项. 分子动力学程序计算框图如图 1.

模拟计算时, 250 个 CH₃ 基团依次与金刚石(100)表面进行碰撞沉积 DLC 膜, 计算步长设定为 0.5 fs, 采用正则系综, 温度控制在 293 K, 选用 Berendsen 热浴, 每个 CH₃ 基团冲击金刚石基底的时间间隔取为 3 ps. 采用三阶精度的预测-校正法求解运动方程, 周期边界条件施加在 $\pm x$ 和 $\pm y$ 方向上.

金刚石基底共 1024 个原子, 尺寸为 14.24 Å × 14.24 Å × 27.59 Å, 由 32 层碳原子构成, 最底下两层固定, 以模拟厚基体, 最上面 3 层原子不受温度控制限制, 仅受势函数作用, 中间 27 层原子则与热浴耦

2007-07-23 收稿, 2007-10-19 接受

国家自然科学基金(批准号: 50575173)资助项目

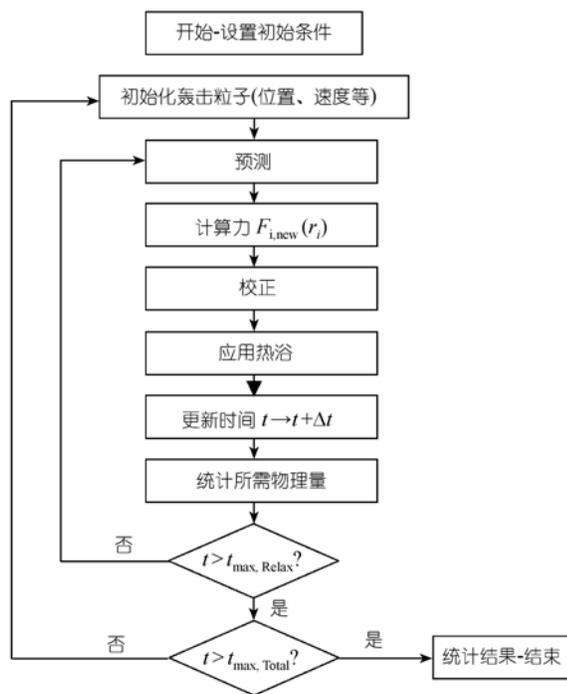


图 1 分子动力学模拟计算框架简图

合,使基体温度在所控制范围内涨落.

2 结果及分析

图 2 是不同入射能条件下生长的含氢 DLC 膜的结构图.从图 2(a)可以清楚地观察到在 1 eV 入射能下,由于能量太低,注入与浅注入行为均没有发生,只是由于化学吸附作用在基体表面形成了一层薄的含氢 DLC 膜.

马天宝等人^[11]从原子运动特点的角度将粒子行为分为表面冷冻、迁移、注入和反弹四种,我们则从粒子的具体行为方式上,将入射原子与基体的相互作用行为归纳为以下五类:第一类是图 2(a)所示的物理化学吸附,即入射原子被吸附在基体表面上;第二类为注入与浅注入行为,这在较高入射能时会大量产生,图 2(b)尚不明显,从图 2(c)开始到图 2(i),已经有大量的碳原子和氢原子注入到基体表面以下,从而形成一个新的界面,即薄膜-基体界面层;第三类为置换的产生,该类型中入射原子占据原来基体表面原子的位置,而被取代的基体原子由于被挤压或者由于动量的输运而变得活跃,进而逃逸出基体表面;第四类为逃逸原子的产生,既包括入射原子碰撞基体被反弹出基体表面,也包括被置换的基体原子由于动能的增加而逃逸;第五类为表面迁移,包括入

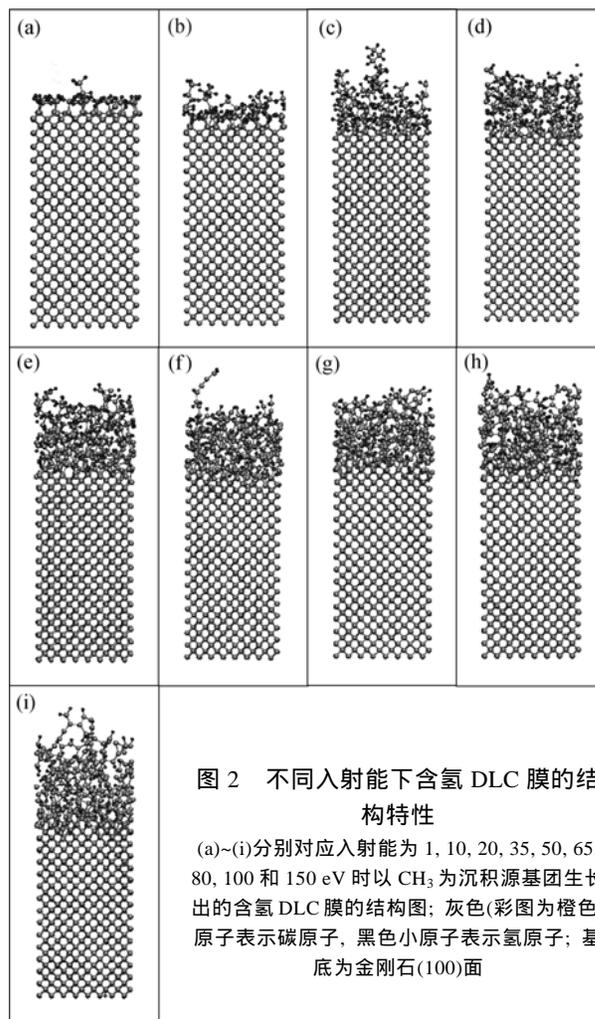


图 2 不同入射能下含氢 DLC 膜的结构特性

(a)~(i)分别对应入射能为 1, 10, 20, 35, 50, 65, 80, 100 和 150 eV 时以 CH_3 为沉积源基团生长出的含氢 DLC 膜的结构图;灰色(彩图为橙色)原子表示碳原子,黑色小原子表示氢原子;基底为金刚石(100)面

射原子进入到基体后在其表面层发生迁移,同时也包括基体原子在挤压力的作用下于表面层内发生迁移.

从图 2(i)可以明显观察到第二类注入行为的发生.入射能较低时,第三类粒子置换行为几乎不发生,但是同样在较低的能量下,由于入射原子的能量不足以与基体原子成键,则第四类粒子逃逸行为会大量地发生,即入射原子易于从新生成的薄膜表面逃逸.入射能较高时,由于入射原子易与基体原子形成化学键,故第三类粒子行为更易发生.以上从分子运动的角度阐述了含氢 DLC 膜的部分生长特性,下面通过沉积膜原子结构统计分析,详细论述含氢 DLC 膜的结构特点.

表 1 列出了沉积膜中所含碳原子数、氢原子数、总原子数、碳氢原子数之比、从基体到薄膜的扩散原子数及最大扩散距离和沉积膜中氢含量随入射能的变

表 1 沉积膜原子结构统计分析表^{a)}

入射能/eV	A	B	C	D	E	F	G
1	22	66	88	0.33333	0	0	75.0%
10	43	110	153	0.39091	0	0	71.9%
20	84	187	271	0.4492	1	1.09	69.0%
35	130	208	338	0.625	1	1.56	61.5%
50	173	221	394	0.78281	11	2.41	56.1%
65	181	165	346	1.09697	18	8.41	47.7%
80	194	119	313	1.63025	17	7.12	38.0%
100	190	134	324	1.41791	26	9.25	41.4%
150	190	113	303	1.68142	39	11.86	37.3%

a) A, 沉积膜中所含碳原子数; B, 沉积膜中所含氢原子数; C, 沉积膜中总原子数; D, 沉积膜中碳氢原子数之比; E, 扩散到表面膜中的基底原子数; F, 沉积膜中基底原子与基体-膜界面间的最大垂直距离(Å); G, 沉积膜中氢含量百分比

化关系, 这些关系可由曲线图描述, 如图 3 和 4 所示.

从表 1 和图 3 可以清楚观察到, 在 35~65 eV 范围内沉积的原子数较多, 总沉积原子数在 50 eV 时达到最大值, 氢原子数亦同时达到峰值, 此时碳原子数接近饱和值. 总体上说, 碳原子数先是单调增加, 随后在稍大于 50 eV 处达到饱和值, 而总原子数和氢原子数在 80 eV 以后达到饱和值. 因此, 在 35~65 eV 范围内, 入射能存在一个最优沉积值, 在本算例中为 50 eV.

在沉积含氢 DLC 膜的过程中, 碳原子与氢原子相比, 更具有活性和反应性. 从图 4 可以看到, 随着入射能的增加, 含氢 DLC 膜中的碳氢比总体上呈现增加的趋势, 在 80 eV 以后增长趋缓且出现波动, 即含氢 DLC 膜中的碳原子含量随入射能逐渐增加而氢含量逐渐减小. 这说明在较高入射能量下, 碳原子反应性增强, 更易与基体键合而生长薄膜.

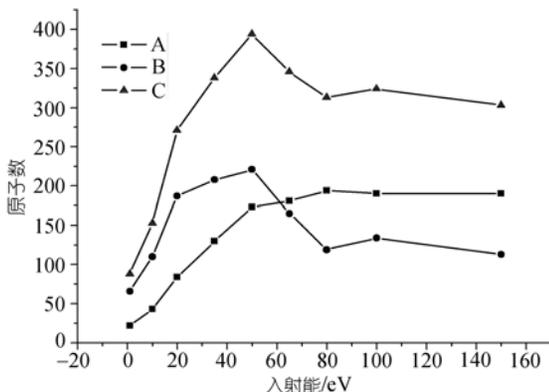


图 3 含氢 DLC 膜中碳原子数(A)、氢原子数(B)及总原子数(C)随入射能的变化关系

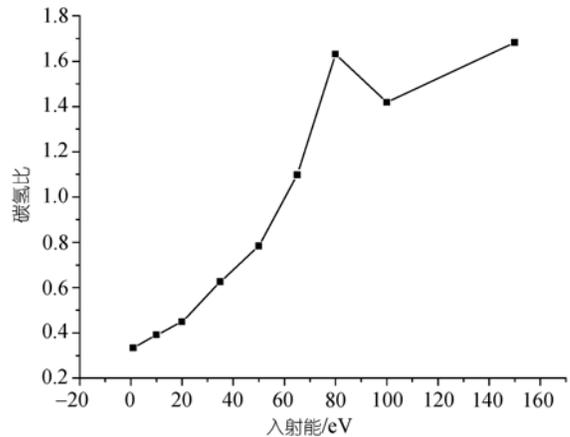


图 4 含氢 DLC 膜中碳氢比随入射能的变化关系

从表 1 还可观察到, 基底原子扩散到薄膜中的原子数随入射能的增加而逐渐增大, 扩散距离亦随着增大. 在较低入射能下, 不发生基底原子到薄膜的扩散行为, 即扩散距离为零. 到 150 eV 入射能时, 最大垂直扩散距离达到 11.86 Å, 几乎到达新长成薄膜的表面. 通过比较可以发现, 较高能量时, 基底的逃逸原子数增加, 冲击原子进入基底内部较深, 形成的表面过渡层深度加大, 基底原子向表面薄膜的扩散和渗透距离加长.

为寻找最优密度结构, 作者选取了(28.925±0.445)Å, (29.815±0.445)Å, (30.705±0.445)Å 三个薄层的相对密度求取平均值, 得到平均相对密度, 绘制曲线如图 5 所示.

图 5 反映了薄膜结构的变化, 在 50 eV 处薄膜密度增长趋于平缓, 此时氢含量达到 56.1%, 综合图 1、表 1 和图 5, 进一步说明在 50 eV 入射能附近(35~65 eV)存在最优沉积参数值, 此时总沉积原子数达到最

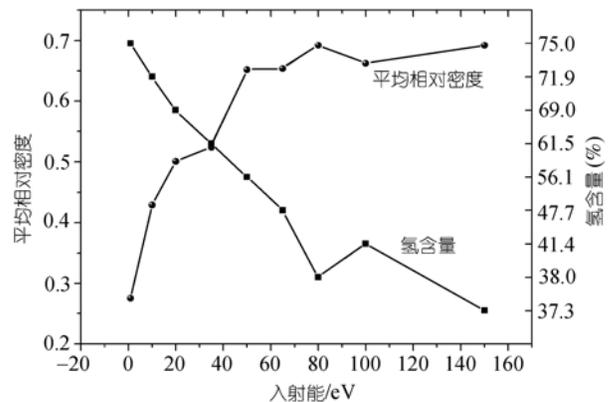


图 5 含氢 DLC 膜中平均相对密度和氢含量随入射能的变化关系

大值, 薄膜平均密度值接近饱和值, 氢含量也较高(47.7%~61.5%), 正是生长出 NFC 薄膜结构所必须的条件.

图 6 是 50 eV 入射能下分别以环形 C_3H (c- C_3H) 和线形 C_3H (l- C_3H) 为沉积源基团生长含氢 DLC 膜的最终分子构型图. 由前述内容可知, 碳原子反应性强于氢原子, 故随着源基团内碳含量的增加, 含氢 DLC 膜越致密均匀. 但是, 由于 NFC 薄膜中必须要有大量的氢存在, 氢的含量越高, 超低摩擦特性越明显 [8], 因此, 欲得到高含氢量且密度致密的 NFC 膜, 还需要综合考虑多种结构特性.

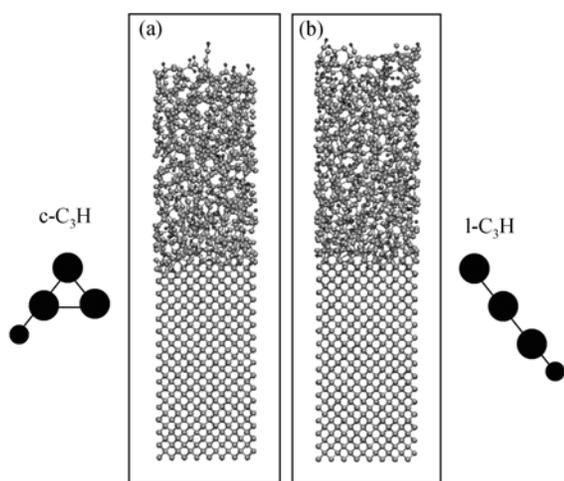


图 6 以 c- C_3H (a) 和 l- C_3H (b) 为沉积源基团时生长含氢 DLC 膜的最终分子构型图

采用环形和线形 C_3H 基团进行计算, 是因为 C_3H 基团中碳的含量要高于 CH_3 基团中的碳含量, 模拟结果显示, 以 C_3H 基团为沉积源时所生长薄膜的致密程度和厚度都要好于 CH_3 时的情况, 但是却达不到 CH_3 时的氢含量, 这是二者的区别所在, 也是进行对比的目的所在, 即揭示了沉积源基团中的碳和氢含量对所沉积薄膜中的碳和氢含量有较强的影响作用.

图 7 是 50 eV 入射能下入射源基团分别为 CH_3 、环形 C_3H (c- C_3H) 和线形 C_3H (l- C_3H) 时沉积含氢 DLC 膜的相对密度分布图. 相对密度数值取为沿基底高度方向每 3.56 Å 计算的薄层密度值与金刚石相密度(3.51 g/cm³)的比值. 从图中可见, 以 CH_3 为源基团生长的含氢 DLC 膜密度值较低, 靠近基底-薄膜界面处的相对密度值为 0.6619, 即密度值约为 2.32 g/cm³.

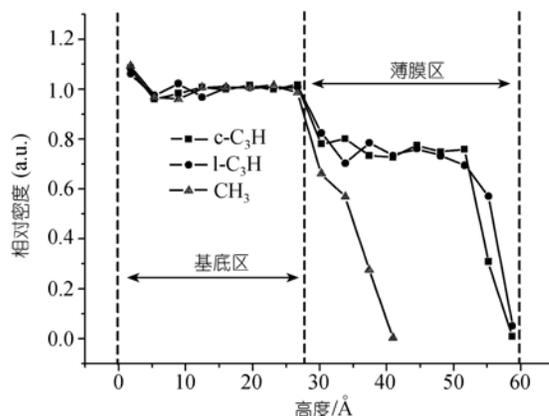


图 7 含氢 DLC 膜中相对密度变化关系

而以 c- C_3H 和 l- C_3H 为沉积源基团所生长的薄膜在稳定区内的相对密度值处于 0.69467~0.82443 之间, 最大处密度值约为 2.89 g/cm³. 从图 7 可知, 随着沉积源基团里碳含量的增加, 含氢 DLC 膜越致密均匀, 薄膜沉积率越高, 进一步说明了碳的反应性强于氢原子, 更利于 DLC 膜的生长. 然而, 以 CH_3 为沉积源基团生长的薄膜具有最大的氢含量(56.1%), 而以 c- C_3H 和 l- C_3H 为沉积源基团时氢含量仅为 17.94% 和 21.13%, 可见, CH_3 基团是生长高含氢量含氢 DLC 膜的关键因素.

图 8 是 50 eV 入射能下所沉积薄膜的碳原子近邻数分布图, 图中显示了采用前述三种沉积源基团沉积含氢 DLC 膜的 sp 杂化特性. 从图中可以看出, 以 CH_3 为沉积源基团生长的薄膜中的碳原子以 sp 和 sp^2 杂化键为主, 此时, 薄膜中含有大量的碳氢键, 而以 c- C_3H 和 l- C_3H 为沉积源基团时生长的薄膜则以 sp^2 和 sp^3 杂化键合为主, 含氢量越少的薄膜, 其性质越接近无氢 DLC 膜.

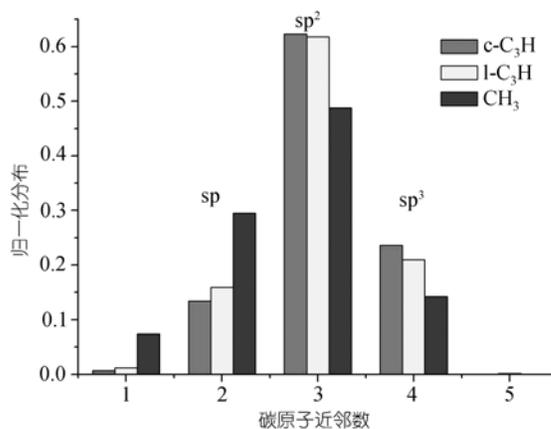


图 8 含氢 DLC 膜中碳原子近邻数分布图

3 结论

() 含氢 DLC 膜结构是长程无序结构, 若要生长出含氢量较高的含氢 DLC 膜(NFC 膜), 入射能须在 35~65 eV 范围内, 因为该范围内存在最优沉积参数值(本文研究为 50 eV), 此时, 所沉积的薄膜内总原子数较多, 薄膜平均密度值较高, 氢含量也较高。

() 分子动力学模拟揭示了沉积过程的生长与结构特性。通过比较不同能量下的沉积过程总结出, 当入射能量增加时, 基底原子向表面薄膜扩散和渗透的垂直距离变长, DLC 膜更加致密且均匀(大于 50 eV 时接近饱和)。

() 碳原子反应性强于氢原子, 更易于生长 DLC 膜, 不同的沉积源基团对生成薄膜的氢含量有重要影响, 沉积源基团中的氢含量高则所生成薄膜的氢含量高。

参 考 文 献

- 1 Fonda-Bonard P, Davis P, Sutton R. Turbocompressor for vehicular fuel cell service. FY 2001 Progress Report. 2001. 82—187
- 2 马天宝, 胡元中, 王慧. 超薄类金刚石膜生长和结构特性的分子动力学模拟. 物理学报, 2006, 55(6): 2922—2927

- 3 Li Z J, Pan Z Y, Wang Y X, et al. Investigation of ion-beam-assisted deposition of DLC films by molecular dynamics simulation. Surf Coat Tech, 2005, 192: 64—69[DOI]
- 4 Neyts E, Bogaerts A, Gijbels R, et al. Molecular dynamics simulation of the impact behavior of various hydrocarbon species on DLC. Nucl Instr Meth Phys Res B, 2005, 228: 315—318[DOI]
- 5 Huang Z, Pan Z Y, Wang Y X, et al. Deposition of hydrocarbon molecules on diamond (001) surfaces: Atomic scale modeling. Surf Coat Tech, 2002, 158-159: 94—98[DOI]
- 6 Moller W. Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas. Appl Phys A, 1993, 56: 527—546[DOI]
- 7 Erdemir A. Design criteria for superlubricity in carbon films and related microstructures. Trib Inter, 2004, 37: 577—583[DOI]
- 8 Erdemir A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. Surf Coat Tech, 2001, 146-147: 292—297[DOI]
- 9 Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. J Phys Cond Matt, 2002, 14: 783—802[DOI]
- 10 Jager H U, Albe K. Molecular dynamics simulation of steady-state growth of ion-deposited tetrahedral amorphous carbon films. J Appl Phys, 2000, 88(2): 1129—1136[DOI]
- 11 马天宝, 胡元中, 王慧. 基于原子运动模型的类金刚石薄膜生长机理研究. 物理学报, 2007, 56(1): 480—486

· 动 态 ·

第 4 届全国非晶合金及其复合材料学术会议召开

第 4 届全国非晶合金及其复合材料学术会议于 2007 年 11 月 20~22 日在华中科技大学国际学术交流中心召开。本次会议由中国材料研究学会、金属间化合物及非晶合金分会和华中科技大学材料成形及模具技术国家重点实验室联合主办, 国家自然科学基金委员会和《稀有金属材料与工程》杂志社协办。包括 3 名院士、1 名“973”首席科学家、4 名长江学者和 6 名国家杰出青年科学基金获得者在内的国内外 50 多家科研单位和企业的 180 余位代表参加了本次会议。

华中科技大学特聘教授柳林担任大会主席, 华中科技大学副校长刘伟出席开幕式并致欢迎辞。应邀出席开幕式的还有美国田纳西大学 T. G. Nieh 教授、中国科学院金属研究所胡壮麒院士、北京科技大学陈国良院士、国家自然科学基金委员会工程材料学部金属材料处车成卫主任、上海大学董远达教授、台湾科技大学朱瑾教授、新加坡国立大学李毅教授以及华中科技大学崔崑院士和材料成形与模

具技术国家重点实验室李建军主任等。

中国科学院物理研究所汪卫华研究员、北京航空航天大学张涛教授、T. G. Nieh 教授、陈国良院士和李毅教授 5 人分别作了特邀报告。其中 T. G. Nieh 教授的“尺寸效应对块体非晶力学行为的影响”特邀报告引起师生们的广泛关注和讨论。陈国良院士还向在座的师生们介绍了前不久在昆明召开的“大块非晶基础问题国际研讨会”的相关信息和会议成果。

本次会议仍以两个分会场的形式同时进行非晶合金结构、非晶合金的力学性质及断裂行为、非晶合金的物理和化学新特性、非晶合金及其复合材料的应用等方面的报告。与会者就备受关注的块体非晶材料室温塑性、多组元体系的液态结构、稀土元素对非晶合金的形成能力影响, 以及块体非晶合金在航空航天、生物医学和微纳器件等领域的应用进行了广泛的交流和讨论。