

A Molecular Dynamics Simulation Study of the Influence of Different Deposited Particle on the Properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films

Yan Wang, Ming Zhang*, Yanhong Pan, Zhaojun Wang, Shangjie Chu, Shenye Lin

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

Email: wangyan242@emails.bjut.edu.cn, *mzhang@bjut.edu.cn

Received: Apr. 9th, 2016; accepted: Apr. 24th, 2016; published: Apr. 27th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Hydrogenated amorphous carbon film (a-C:H film) is one kind of materials with metastable amorphous structure. Hydrogenated amorphous carbon films have lots of unique properties, such as good mechanical properties, optical transmissibility, biocompatibility, and low friction coefficient. In this article, it introduces the effect of the content of C, H atoms and C-sp₃, deposition rate, and roughness on hydrogenated amorphous carbon films by different incident angles and energy of particle.

Keywords

Molecular Dynamics, Hydrogenated Amorphous Carbon Films, Incident Energy, Incident Angles

不同沉积粒子对非晶碳氢薄膜性质影响的分子动力学研究

王炎, 张铭*, 潘妍宏, 王昭辉, 楚上杰, 林申晔

北京工业大学, 材料科学与工程学院, 北京

Email: wangyan242@emails.bjut.edu.cn, *mzhang@bjut.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 王炎, 张铭, 潘妍宏, 王昭辉, 楚上杰, 林申晔. 不同沉积粒子对非晶碳氢薄膜性质影响的分子动力学研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2016, 5(2): 9-15. <http://dx.doi.org/10.12677/cmp.2016.52002>

收稿日期：2016年4月9日；录用日期：2016年4月24日；发布日期：2016年4月27日

摘要

非晶碳氢薄膜(a-C:H film)是一类具有亚稳态非晶结构的薄膜材料，具有许多优异特性，如极好的力学性能、光学透过性、生物相容性、极低真空摩擦系数等。文章介绍了不同沉积粒子在不同入射能量及角度的情况下，对非晶碳氢薄膜C、H原子含量、沉积率，薄膜粗糙度和sp3键组态的碳含量的影响。

关键词

分子动力学，非晶碳氢薄膜，入射能量，入射角度

1. 引言

类金刚石膜是由碳的sp₃、sp₂和sp₁键混合而成。根据薄膜中碳原子的键合方式(C-C, C=C, C-H)以及键合方式的比例可将其分为非晶碳膜(a-C, sp₂键含量较高)、四面体非晶碳(ta-C, sp₃键含量高于80%)以及氢化非晶碳膜(a-C:H) [1]。非晶碳膜兼有类金刚石的极高的硬度和超光滑表面，因此，非晶碳膜无论是作为钻具还是抗疲劳材料有着很广泛的应用[2]。除此以外，由于它们良好的生物相容性和化学惰性，非晶碳膜在生物医学当中，作为人造髋关节和膝关节的表面涂层有着很大的发展潜力[3]。

最开始合成金刚石薄膜的方法是高温高压法，后来利用Fe、Ni等金属催化剂可使其转变温度与压力下降为1600 K和 6.06×10^9 Pa [4]，这种生长金刚石的条件对工业化需求而言依然显得苛刻。1972年，日本学者Matsumoto等[5]利用热丝气相沉积法(HFCVD)低温金刚石(111)晶面沉积出掺硼金刚石薄膜，这是制备金刚石薄膜的一个重大突破。1982年，Fujimori等[6]首次利用脉冲激光沉积(Pulse laser deposition, PLD)合成了无氢类金刚石薄膜。到目前非晶碳氢薄膜的制备有很多方法，包括等离子沉积，离子束溅射沉积，脉冲激光沉积，化学气相沉积等等，其中离子束溅射沉积中入射粒子的入射能量和角度的不同会对薄膜表面的生长产生很大的影响。气相沉积薄膜是一个多尺度的过程，薄膜生长的空间尺度为m量级，时间尺度为 10^2 s量级，决定薄膜结构的原子运动所涉及的空间尺度为 10^{-10} m量级，时间尺度为 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ s量级，实际上，原子间相互作用由处于空间尺度为 10^{-13} m量级、时间尺度为 10^{-16} s量级的电子运动来决定。因此，没有一种方法能够同时处理这些不同层次的问题，对于薄膜沉积生长的计算机模拟，视关注问题层次的不同划分为电子尺度、原子尺度、介观尺度和宏观尺度。而对于不同层次对应不同的模拟方法：电子层次采用第一性原理的量子力学方法；原子/分子层次和介观层次采用分子(静)力学、分子动力学以及(晶格)蒙特卡洛方法；宏观层次采用连续性方程描述的热力学方法。气相沉积薄膜的时空尺度范围，对应的模拟方法包括：密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)，第一性原理分子动力学(*Ab Initio* MD)，分子动力学(Molecular Dynamics, MD)，动力学蒙特卡洛(Kinetic Monte Carlo, KMC)和计算流体动力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)等，基于目前计算机的技术水平，在原子尺度上描述薄膜生长的分子动力学方法是最好的选择之一。分子动力学模拟方法是一种能克服实验上的困难并从原子量级上模拟等离子体与固体材料相互作用的有力工具[7][8]。研究者通过分子动力学模拟的方法可以对非晶碳氢薄膜微观结构和性能有更加深入的认识。分子动力学模拟可以模拟出薄膜密度，C-sp₃分数和压力状态随入射粒子的入射能量和角度的变化而产生的不同[9]。本文将从分子动力学模拟的方法概述不同沉积粒子在不同入射能量和角度对非晶碳氢薄膜性质的影响。

2. 粒子入射的影响

2.1. 薄膜中 C、H 原子的含量

非晶碳氢薄膜性能的多样性是由于对应的碳所构成的 sp₂, sp₃ 的比例决定的[1], 而氢的加入是影响比例的关键[10]-[12]。E. Neyts, A. Bogaerts 等[13]选用了 REBO 势能来描述 C-H 系统的原子间的作用势。REBO 是 Brenner 等[14] [15]在经典势能的基础上扩展的可用于描述 Si-C-H 系统的势能函数。E. Neyts 选用 C、CH、C₂、C₂H 混合入射粒子团在低入射能量 0.13 eV 下, 通过入射粒子团轰击金刚石(111)表面, 其中随着 H 粒子通量的增加, H 粒子通量和薄膜中 H 含量成线性增长。W. L. Quan 等人[16]同样选择了 REBO 势能函数, 在较高入射能量 40eV 下改变入射粒子中 H 通量, 得到了相同的结果(如图 1)。所以, 当入射粒子中含有 H 粒子时, H 通量的不同会直接影响薄膜当中 H 的含量。

W. L. Quan 等[17]将 CH 基团以 3.25~130 eV 的入射能量垂直入射轰击金刚石(111)表面, 同时采用 REBO 势能函数, 结果表明在高入射能量下薄膜中 H 原子分数随入射能量增大而减小, C 原子分数都随入射能量增加而增加。秦尤敏等[18]模拟在低入射能量 0~10 eV 下 CH 基团轰击金刚石表面, 发现 C 原子和 H 原子的沉积率随入射能量增大而增大。张宇军等[19]通过 Brenner 势函数用 CH₃ 基团来进行模拟, 入射能量选择 0~150 eV 轰击金刚石(100)表面, 随着入射能量增大 C 原子分数增大, H 原子分数减小, 同时入射能在 35~65 eV 范围内, 所沉积的薄膜内总原子数较多, 氢含量较高。F. Gou 等[20]同样选择 CH₃ 基团在不同入射能量下进行模拟, 随着入射能量的增加, H 原子的沉积率下降, C 原子的沉积对于入射能量的变化不敏感。H. U. Jiger 等[21]研究了用 C₂H₂ 分子, 利用 brenner 经验势能函数, 在不同入射能量情况下轰击金刚石(111)表面, 薄膜中 H 原子分数随入射能量的增大而减小, C 原子分数变化不大(如图 2 和图 3)。

由上述结果分析: 1) 入射粒子通量是一个非常重要的指标, 薄膜当中 C、H 含量均随着入射粒子当中 C、H 通量的增大而增大; 当入射粒子 CH_n 基团中 H 原子的分数越大, 薄膜当中 C 原子分数越小。2) 入射能量对于薄膜当中 C、H 含量有着重要的影响, 不同的入射粒子中 C 原子的沉积率和入射能量成正相关, H 原子的沉积率和入射能量成负相关。

2.2. 薄膜表面粗糙度

薄膜粗糙度是评价薄膜质量高低的重要指标。赵成利等[22]探讨了不同入射能量的碳原子与碳氢薄膜

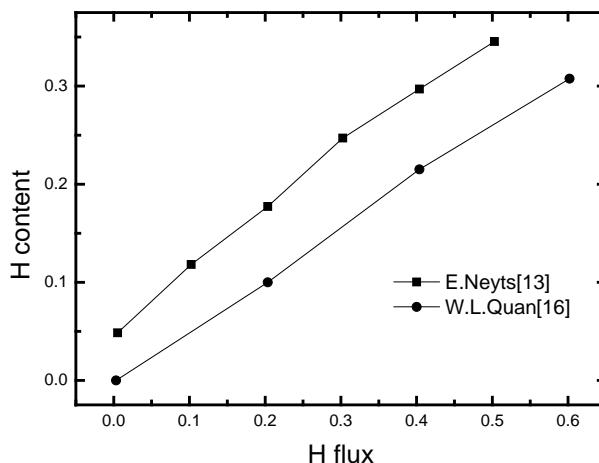


Figure 1. Different H flux of H content in films

图 1. 不同 H 通量与薄膜中 H 含量关系图

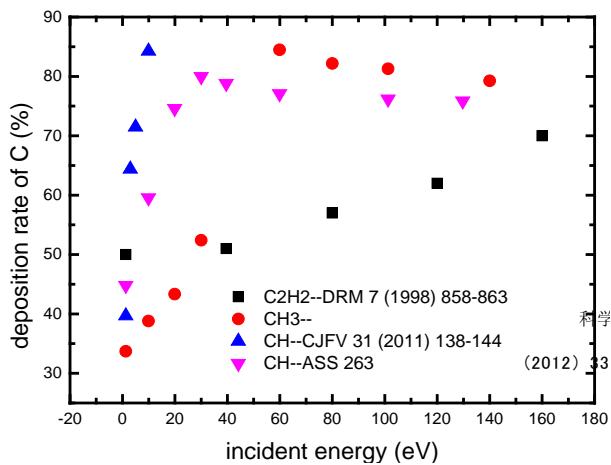


Figure 2. Different incident energy of the deposition rate of C atom in films

图 2. 不同入射能量与 C 原子沉积率关系图

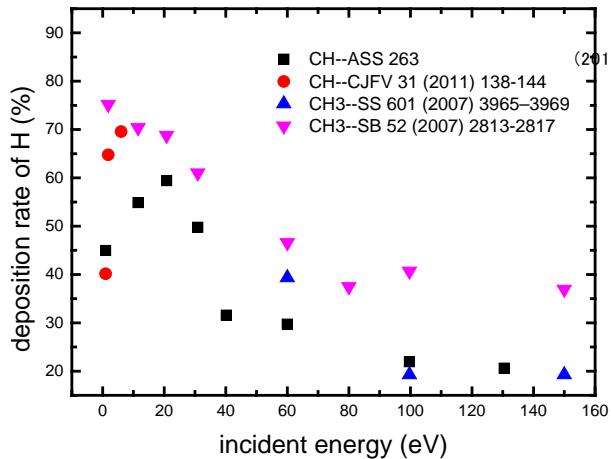


Figure 3. Different incident energy of the deposition rate of H atom in films

图 3. 不同入射能量与 H 原子沉积率关系图

相互作用的影响，采用 REBO 势能函数进行模拟。结果表明，入射能量在 5 eV~100 eV 时，随入射能量的增大，碳薄膜表面粗糙度减小。Chen Xue 等[9]采用 Tersoff 势进行模拟发现不同入射角度($0^\circ, 5.3^\circ, 45^\circ, 54.7^\circ$)和能量(25 eV, 50 eV, 75 eV)会造成薄膜生长模式的改变。入射角越大会导致基底平面原子混乱度增加，从而形成更加粗糙表面。而垂直入射会让薄膜更加致密，表面更加光滑。Xiaowei Li 等[23]模拟 C 原子在 Tersoff 势函数下，通过不同的入射角度($0^\circ\sim60^\circ$)轰击类金刚石表面做了研究，随着入射角度的增大，薄膜表面的粗糙度也逐渐增大，气孔率升高。Minwoong Joe 等[24]的研究结果表明，当入射角度垂直或接近垂直基底表面时，会产生光滑的表面。W. L. Quan 等[17]选用 CH 基团在不同入射能量(3.25~130 eV)入射，当入射能量比较低(3.25 eV 和 6.5 eV)和比较高(97.5 eV 和 130 eV)时，薄膜表面粗糙度增大；当入射能量适中时(13 eV, 26 eV, 39 eV 和 65 eV)时薄膜表面较为光滑。张宇军等[19]在 50 eV 入射能下入射源基团分别为 CH_3 、环形 $\text{C}_3\text{H}(\text{C}-\text{C}_3\text{H})$ 和线形 $\text{C}_3\text{H}(\text{l}-\text{C}_3\text{H})$ ，碳原子反应性强于氢原子，故随着源基团内碳含量的增加，含非晶碳氢薄膜越致密均匀。

综合文献分析可得：1) 入射角和入射能量都能影响薄膜表面的粗糙度，选择适当的入射方式对于薄

膜表面有很大的影响；入射角越大会使反弹机制作为主导，由于阴影效应的存在，导致基底平面原子混乱度增加，从而形成更加粗糙表面，气孔率升高。而垂直入射会让薄膜更加致密，表面更加光滑；而表面粗糙度随着入射能量的增大，呈现先减小后增大的规律，入射粒子为低能量 CH_n 时，新增的 C 原子是非键饱和，所以会吸附后来的 CH_n 基团，形成链状结构，并且这些链状结构基本被 H 原子所吸收，使这些位置堆积吸附，导致薄膜表面的不平整。在高能量入射时，碳链中基本不包含 H 原子，H 原子飞溅到薄膜表面导致表面粗糙度增大。2) 当入射 C 原子与碳氢薄膜表面相互作用时，入射的 C 原子的能量一部分将转化成在碳氢薄膜表面的迁移能。入射能量越高，入射 C 原子的迁移能越大，迁移时间就越长，就容易移动到碳氢薄膜表面低的位置，使碳薄膜表面粗糙度减小[14]。

2.3. C-sp3 与 C-sp2 分数

非晶碳氢薄膜中，C-sp2 与 C-sp3 含量对薄膜性质有着重要的影响，当 C-sp3 含量高的时候，薄膜会表现出类金刚石薄膜的性质，当 C-sp2 含量高的时候，薄膜会表现出石墨的特性。当 C-sp1 含量高的时候，薄膜表现为多孔非定型的结构[20]。

图 4 显示的是，E. Neyts [13] 和 W. L. Quan [16] 均研究发现，随着入射粒子基团当中 H 含量的增大，薄膜表面 C-sp3 分数也会增大。Ofer [25] 等人也发现 C-sp3 键会随着薄膜当中 H 含量的增大而增大。W. L. Quan, X. W. Sun 等[17]选用 CH 基团作为入射粒子，结果表明 C-sp3 的分数随粒子入射能量增大而减小，C-sp2 的分数随入射能量增加而增加。F. Guo [20] 等人选用 CH₃ 基团入射，当入射能量从 60 eV 增加到 100 eV，C-sp3 键的密度减小，C-sp2 密度增大，沉积层从类金刚石结构向石墨结构变化，当入射能量增加到 150 eV 时，C-sp2，C-sp3 含量均减小。Huang 等[26]以 CH₃ 和 CH₂ 为沉积源基团模拟生长了类金刚石膜并考察了其杂化特性，发现 H 原子对于加强 C-sp3 杂化有着重要作用。马天宝[27]等人模拟了 C₆₀ 团簇的沉积过程，结果发现随着入射能量的增大，薄膜致密度增加，C-sp3 含量增大。(如图 5)

分析上述文献可得，1) 入射粒子能量的增大会使薄膜当中 H 原子溅射出来，使 H 含量减少，而 H 原子会使得 C-sp3 杂化加强，所以入射能量越大，C-sp3 与 C-sp2 杂化比例越小。2) 当入射粒子基团当中 H 原子所占分数增大，会使得薄膜当中 H 含量增大，从而导致 C-sp3 与 C-sp2 的比例随之增大。3) 当入射粒子为 C 原子时，C 原子轰击薄膜表面，入射 C 原子能量越高，薄膜越致密，薄膜中 C 原子的杂化形式由 C-sp2 向 C-sp3 转化，并主要通过 C-sp2-C-sp2 向 C-sp2-C-sp3 转化实现的。

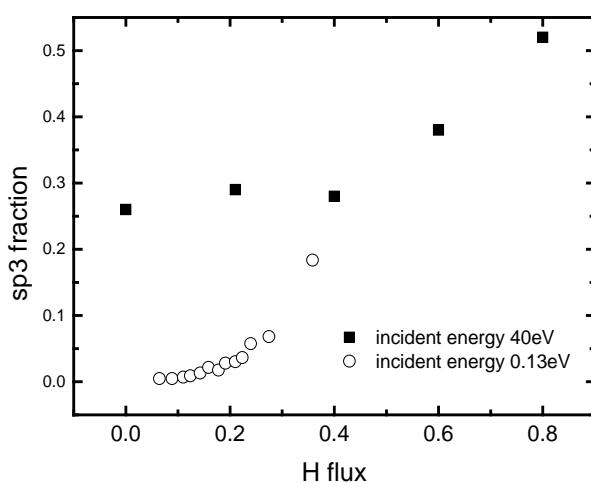


Figure 4. Different H flux of C-sp3 fraction in films

图 4. 薄膜中 sp3 含量与 H 通量的关系图

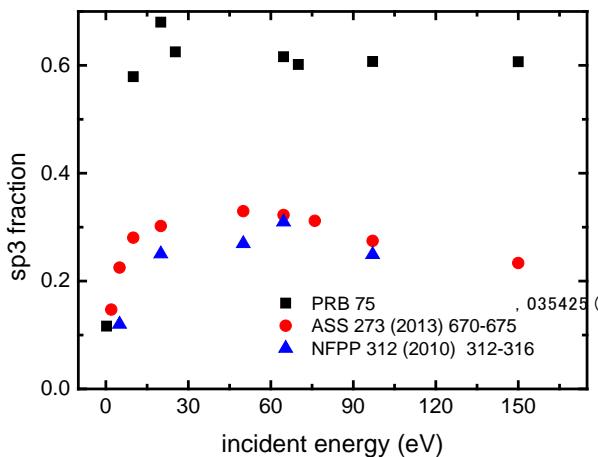


Figure 5. Different incident energy of C-sp3 fraction in films
图 5. 薄膜中 sp3 含量与入射能量的关系图

3. 结论

- (1) 入射粒子的不同对于非晶碳氢薄膜的生长有着重要的影响，其中在被粒子轰击过后的薄膜当中 C、H 含量，C-sp3 与 C-sp2 的比例是薄膜性能优劣的关键。
- (2) 分子动力学模拟能够克服实验上的困难，对非晶碳氢薄膜微观结构和性能有更加深入的认识，但是对于非晶碳氢膜生长机制的解释能仍存在争论，需要我们作进一步研究。
- (3) 类金刚石薄膜沉积工艺越来越多元化，其中入射粒子的类别、能量、角度、流量的选择也会对沉积工艺的优劣产生很大的影响，如何优化关于入射粒子的工艺需要进一步的探索。

基金项目

感谢国家科技重大专项项目的资助。

参考文献 (References)

- [1] Robertson, J. (2002) Diamond-Like Amorphous Carbon. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **37**, 129-281. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
- [2] Kržan, B., Novotny-Farkas, F. and Vižintin, J. (2009) Tribological Behavior of Tungsten-Doped DLC Coating under Oil Lubrication. *Tribology International*, **42**, 229-235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2008.06.011>
- [3] Casiraghi, C., Robertson, J. and Ferrari, A.C. (2007) Diamond-Like Carbon for Data and Beer Storage. *Materials Today*, **10**, 44-53. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71791-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71791-6)
- [4] 梅倩, 赵斌元, 李荣斌, 赖弈坚, 王垒, 张静. 类金刚石薄膜的气相沉积新型工艺发展[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2014(1): 94-99.
- [5] Matsumoto, S., Sato, Y., Tsutsumi, M. and Setaka, N. (1982) Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas. *Journal of Materials Science*, **17**, 3106-3112. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01203472>
- [6] Fujimori, S., Kasai, T. and Inamura, T. (1982) Carbon Film Formation by Laser Evaporation and Ion Beam Sputtering. *Thin Solid Films*, **92**, 71-80. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90189-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(82)90189-4)
- [7] 张宇军, 董光能, 毛军红, 曾群锋, 谢友柏. 类金刚石膜形态的分子动力学模拟研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(6): 455-459.
- [8] Gou, F., Kleyn, A.W. and Gleeson, M.A. (2008) The Application of Molecular Dynamics to the Study of Plasma-Surface Interactions: CF_x with Silicon. *International Reviews in Physical Chemistry*, **27**, 229-271. <http://dx.doi.org/10.1080/01442350801928014>
- [9] Xue, C. and Zhou, J. (2014) An Atomistic Study of Growth Mode and Microstructure Evolution of Amorphous Carbon Films by Different Incident Carbon Atoms. *Applied Surface Science*, **314**, 973-982.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.133>

- [10] Som, T., Malhotra, M., Kulkarni, V.N. and Kumar, S. (2005) Correlation of Hydrogen Content with the Microstructure of a-C:H Films. *Physica B: Condensed Matter*, **355**, 72-77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2004.10.024>
- [11] Ferrari, A.C., Libassi, A., Tanner, B.K., Stolojan, V., Yuan, J., Brown, L.M., et al. (2000) Density, sp 3 Fraction, and Cross-Sectional Structure of Amorphous Carbon Films Determined by X-Ray Reflectivity and Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Physical Review B*, **62**, 11089-11103. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11089>
- [12] Findeisen, E., Feidenhansl, R., Vigild, M.E., Clausen, K.N., Hansen, J.B., Bentzon, M.D., et al. (1994) Hydrogen Concentration and Mass Density of Diamondlike Carbon Films Obtained by X-Ray and Neutron Reflectivity. *Journal of Applied Physics*, **76**, 4636-4642. <http://dx.doi.org/10.1063/1.357300>
- [13] Neyts, E., Bogaerts, A. and van de Sanden, M.C.M. (2006) Effect of Hydrogen on the Growth of Thin Hydrogenated Amorphous Carbon Films from Thermal Energy Radicals. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 141922. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2193803>
- [14] Brenner, D.W. (1990) Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapour Deposition of Diamond Films. *Physical Review B: Condensed Matter*, **42**, 9458-9471. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9458>
- [15] Brenner, D.W., Shenderova, O.A., Harrison, J., Stuart, S.J., Ni, B. and Sinnott, S.B. (2002) A Second-Generation Reactive Empirical Bond Order (rebo) Potential Energy Expression for Hydrocarbons. *Journal of Physics Condensed Matter*, **14**, 783-802. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/4/312>
- [16] Quan, W.L., Li, H.X., Zhao, F., Ji, L., Du, W., Zhou, H.D., et al. (2010) Molecular Dynamical Simulations on a-C:H Film Growth from Atomic Flux of C and H: Effect of H Fraction. *Physics Letters A*, **374**, 2150-2155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2010.01.059>
- [17] Quan, W.L., Sun, X.W., Song, Q., Fu, Z.J., Guo, P., Tian, J.H., et al. (2012) Molecular Dynamics Simulation of Hydrogenated Carbon Film Growth from CH Radicals. *Applied Surface Science*, **263**, 339-344. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.057>
- [18] 秦尤敏, 吕晓丹, 赵成利, 宁建平, 贺平逆, Bogaerts, A., 苟富均. 分子动力学模拟不同入射能量的CH与碳氢薄膜的相互作用[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(2): 138-143.
- [19] 张宇军, 董光能, 毛军红, 谢友柏. 含氢类金刚石膜沉积过程的分子动力学模拟[J]. 科学通报, 2007, 52(23): 2813-2817.
- [20] Gou, F., Meng, C., Zhouling, Z.T. and Qiu, Q. (2007) Hydrocarbon Film Growth by Energetic CH₃ Molecule Impact on SiC (001) Surface. *Applied Surface Science*, **253**, 8517-8523. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.023>
- [21] Peploski, J., Thompson, D.L. and Raff, L.M. (1992) Molecular Dynamics Studies of Elementary Surface Reactions of Acetylene and Ethynyl Radical in Low-Pressure Diamond-Film Formation. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 8538-8544.
- [22] 赵成利, 孙伟中, 刘华敏, 张浚源, 吕晓丹, 秦尤敏, 宁建平, 贺平逆, 潘宇东, 苟富均. 聚变堆中碳原子在碳氢薄膜表面再沉积行为的分子动力学模拟研究[J]. 核聚变与等离子体物理, 2010, 30(4): 312-316.
- [23] Li, X., Ke, P., Lee, K.R. and Wang, A. (2014) Molecular Dynamics Simulation for the Influence of Incident Angles of Energetic Carbon Atoms on the Structure and Properties of Diamond-Like Carbon Films. *Thin Solid Films*, **552**, 136-140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.012>
- [24] Joe, M., Moon, M.W., Oh, J., Lee, K.H. and Lee, K.R. (2012) Molecular Dynamics Simulation Study of the Growth of a Rough Amorphous Carbon Film by the Grazing Incidence of Energetic Carbon Atoms. *Carbon*, **50**, 404-410. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.053>
- [25] Ofer, O., Adler, J. and Hoffman, A. (2006) Hydrogen Bonding in Diamond: A Computational Study. *International Journal of Modern Physics C*, **17**, 959-966. <http://dx.doi.org/10.1142/S0129183106009436>
- [26] Huang, Z., Pan, Z.Y., Wang, Y.X. and Du, A.J. (2002) Deposition of Hydrocarbon Molecules on Diamond (001) Surfaces: Atomic Scale Modeling. *Surface and Coatings Technology*, **158-159**, 94-98. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00226-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00226-8)
- [27] Ma, T.-B., Hu, Y.-Z. and Wang, H. (2007) Growth Mechanism of Diamond-Like Carbon Film Based on the Simulation Model of Atomic Motion. *Acta Physica Sinica*, **56**, 480-486.