



质的有效吸附与吸附面的取向有一定的联系。Harris 等<sup>[6]</sup>指出金刚石(111)面上的生长依赖于  $\cdot\text{CH}_3$  的吸附, Frenklach 等<sup>[7]</sup>则提出  $\text{C}_2\text{H}_2$  不仅对金刚石(111)面的生长有贡献, 而且有利于(100)面的生长。林彰达等<sup>[8]</sup>通过检测金刚石膜生长中的高分辨电子能量损失谱, 建议金刚石(111)面上的生长过程是  $\cdot\text{CH}_3$  吸附形成生长核,  $\text{C}_2\text{H}_2$  吸附于核间, 金刚石膜的生长速率与  $\text{C}_2\text{H}_2$  的浓度密切相关, 但(100)面的生长却主要对应于吸附  $\cdot\text{CH}_3$ 。显然, 诸多的研究结果均不完全一致, 因而人工金刚石膜的生长机制问题仍未彻底解决。

为了进一步探讨生长机制中生长核是如何长大的问题, 本文将人们所提出的可能有利于金刚石膜生长的气相分子和基团; 如  $\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \cdot\text{CH}_3, \text{CH}_4 \cdot \text{H}, \text{C}_2\text{H}, \text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  进行了电子结构计算, 同时, 针对生长过程中的可能的一些生长核, 采用原子簇团模型来模拟, 计算了这些簇团的电子结构, 从化学反应活性的角度研究这些气相分子和基团在金刚石膜生长过程中的化学吸附问题, 并通过分析簇团的态密度和前线分子轨道, 提出了人工金刚石膜生长中的微观过程。

## 2 计算方法与结构模型的选择

在量子化学的分子轨道理论中, 原子簇团与气相分子间能否有效地发生化学反应, 取决于下列的三个因素<sup>[9]</sup>:

1. 原子簇团的前线分子轨道 highest occupied molecular orbital (HOMO) 或 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 与气相分子的前线分子轨道 LUMO 或 HOMO 的对称性必须一致, 否则, 原子簇团与气相分子的前线分子轨道间不能发生重迭, 气相分子在原子团上的吸附就难以发生。

2. 在尺度上, 原子簇团是介于小分子与固体之间, 对应于分子的 HOMO 和 LUMO 在原子团上则为 HOMO 带和 LUMO 带, 因而当原子团的 Fermi 能级附近有较大的态密度时, 簇团便可提供较多的轨道与吸附分子的轨道重迭, 由于这一原因, 原子团 Fermi 能级附近的态密度是决定原子团吸附活性的重要参数<sup>[10]</sup>。

3. 原子簇团和吸附分子的前线轨道间的轨道电负性必须相近(在  $X_\alpha$  方法中, 轨道能量的负值就是轨道的电负性<sup>[11]</sup>), 否则, 轨道间不能有效地重迭而形成化学键。

因此, 用 DV- $X_\alpha$ <sup>[12,13]</sup> 方法研究人工金刚石膜生长过程中有关化学反应活性问题, 就归结为计算出有关分子和簇团的前线轨道、轨道电负性及簇团的态密度, 通过分析轨道对称性、态密度和轨道电负性来研究生长核是如何长大的。

在具体计算中,  $\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}, \text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  的分子构形及变形的  $\text{C}_2\text{H}_2$  (以下记为  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-D}$ ) 的几何结构参数取自文献[14], 其中的  $\text{CH}_3$  是平面分子, 由于在反应室中亦存在大量的甲基自由基 ( $\cdot\text{CH}_3$ ), 因而也对  $\cdot\text{CH}_3$  进行了计算, 同时也计算了  $\text{CH}_4 \cdot \text{H}$  的电子结构, 而  $\text{CH}_4 \cdot \text{H}$  的几何结构参数取自文献[5]。在选取模拟生长核的簇团时, 一方面考虑了晶核的取向, 另一方面试图初步了解晶核的大小对反应活性的影响, 故分别从金刚石的(100), (110)和(111)面上选取不同大小的簇团(如图1)。图1中所有簇团的底部的悬挂键均用氢原子饱和, 以此模拟生长在衬底上的核。

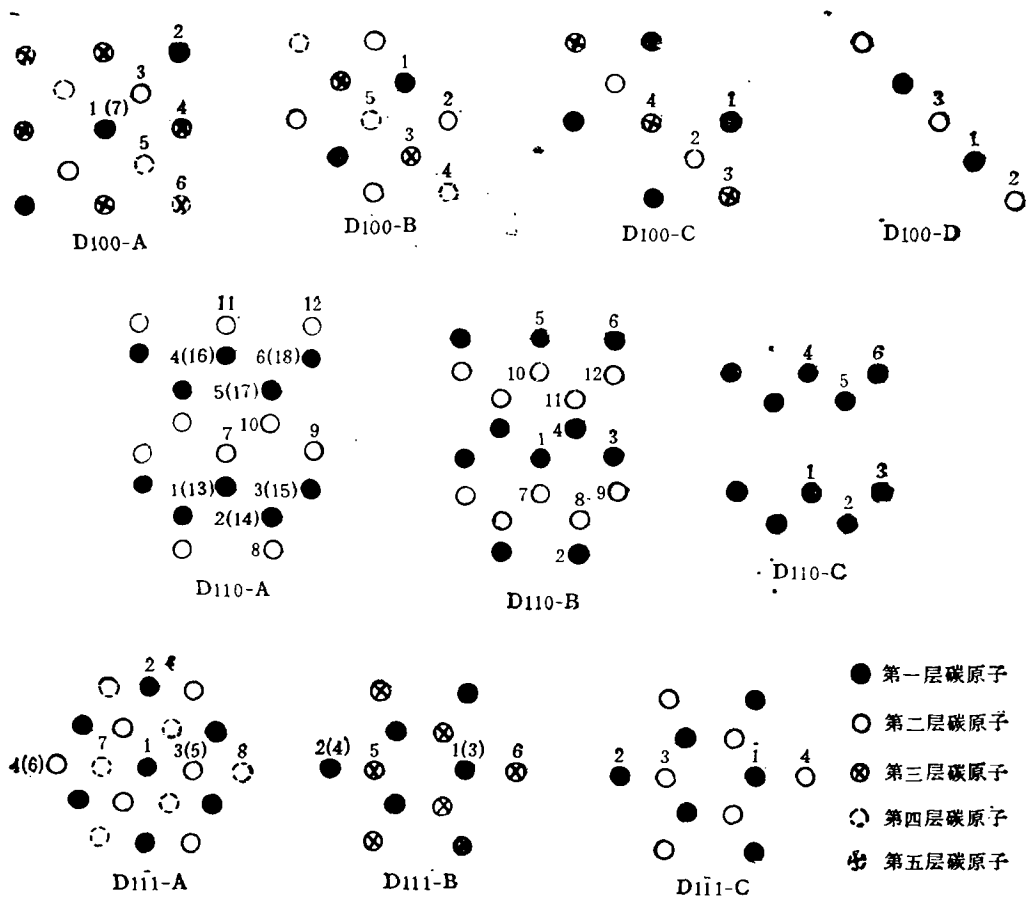


图1 簇团模型示意图  $D100-A$ ,  $D100-B$ ,  $D100-C$  和  $D100-D$  为金刚石  $\langle 100 \rangle$  取向上选取的 4 个簇团; 将  $D100-A$  中的顶层碳原子除掉, 剩余的部分为  $D100-B$ , 将  $D100-B$  的顶层碳原子除掉构成  $D100-C$ ; 类似地,  $\langle 110 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  取向上的簇团  $D110-B$ ,  $D110-C$ ,  $D111-B$ ,  $D111-C$  均按此法结构; 图中原子旁的标号为该簇团中不等价原子的标号, 括号内的标号为该原子正下方的另一原子的不等价标号

### 3 结果分析

如前所述, 簇团的 Fermi 能级附近的态密度是描述化学反应活性的重要参数。在  $DV-X_c$  计算中, 可将计算出的分立能级进行 Lorentzian 函数扩展从而获得类似于能带计算中的电子态密度 (DOS)<sup>[43]</sup>。图 2 示出 10 个簇团(见图 1)的态密度。很显然, 所有的 Fermi 能级附近均有较大的态密度, 这些态密度应该主要由簇团的表层悬挂键所贡献, 悬挂键的数目越多, Fermi 能级附近的态密度就越大, 簇团的吸附活性就越高。众所周知, 处于反应室中的生长核的表层(包括顶层和侧面), 不应全部是悬挂键, 这是由于大部分悬挂键主要被氢原子所饱和的缘故。然而, 反应室中大量的氢原子和一些氧原子对这些饱和和悬挂键的氢原子具有萃取作用, 即削弱并进一步断裂 C-H 键, 拉走氢原子, 使得已被饱和的碳原子又出现悬挂键。生长核越大, 其表层出现悬挂键的概率也越大,

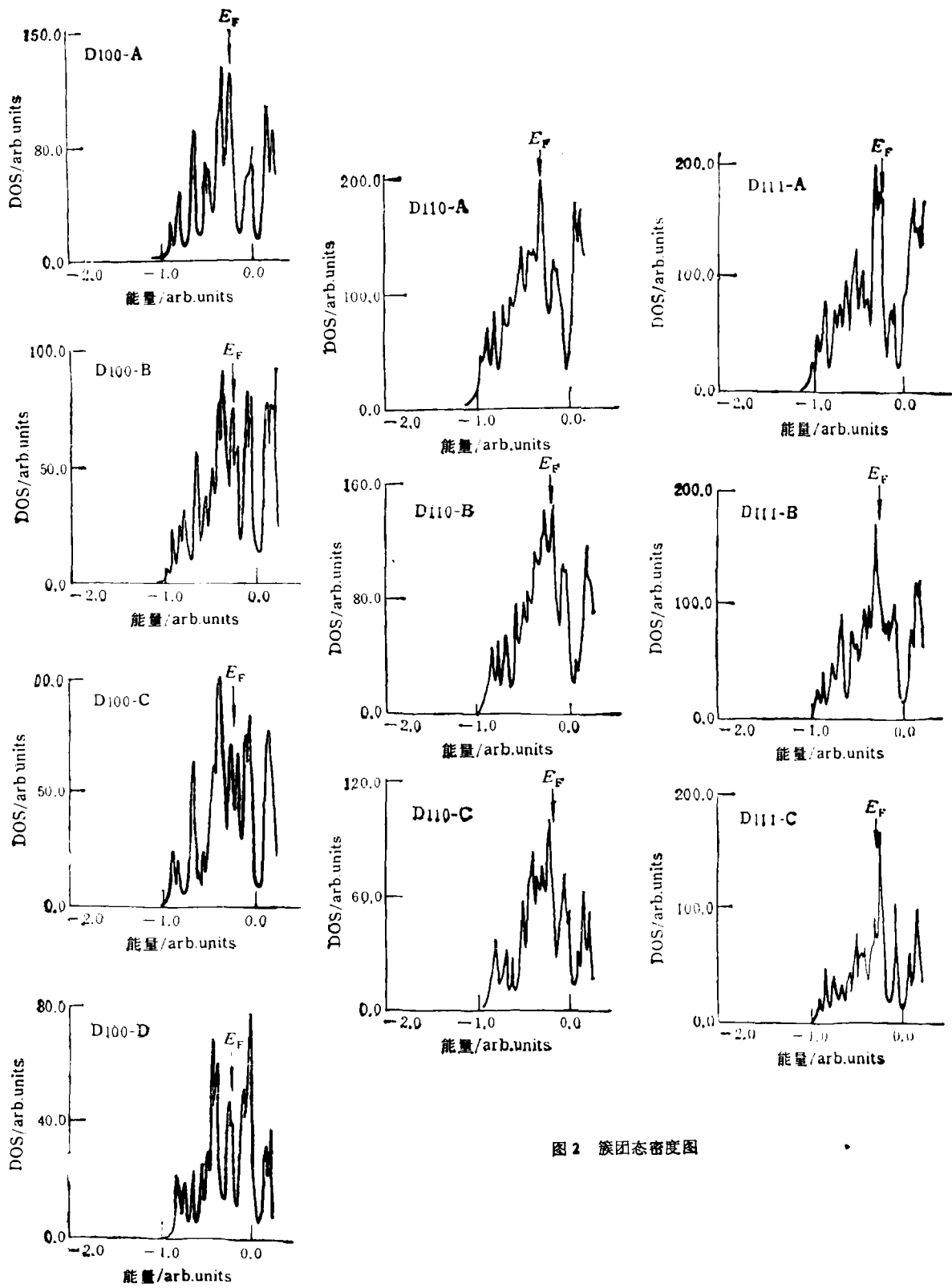


图 2 簇团态密度图

Fermi 能级附近的态密度也越大, 因而气相分子在较大的生长核上吸附的概率大于在小生长核上的吸附概率, 甚至某些分子在小生长核上吸附的概率很低。从这个意义上看, 生长核的大小对气相分子的吸附具有一定的选择性。既然在相同的反应气氛中, 小生长核长大的概率小, 大生长核长大的概率大, 那么, 在薄膜生长的初期, 由于生长核均较小, 相应地, 薄膜的生长速率就较小, 另一方面, 由于生长核大小的不均匀性, 膜表层各局部的生长速率也就不等, 这就导致很难生长出高质量的大块单晶金刚石膜, 这与目前的实验结果是一致的。



图 3 气相分子和基团与簇团的前线轨道电负性对比图

图 3 示出有关气相分子和簇团的前线轨道电负性。从图 3 可看出, 簇团的前线轨道电负性分布于 6.3—8.2 之间, 这说明生长核的取向及其在一定尺度上的变化对生长核的前线轨道电负性的影响不大, 这意味着与小生长核的轨道电负性相近的气相分子和基团也与长大的生长核的轨道电负性相接近。进一步地比较气相分子和基团与簇团的前线分子轨道间的轨道电负性, 总体上显示了  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_4\cdot\text{H}$  的 HOMO 的电负性与簇团的 LUMO 电负性比较接近,  $\text{CH}_2$  的 HOMO 和 LUMO 的电负性分别与簇团的 LUMO 和 HOMO 的电负性相近, 而  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 LUMO 在能量上位于簇团的 HOMO 带中, 离簇团的 LUMO 较远。同样, 这三个分子的 LUMO 离簇团的 HOMO 较远。因此, 仅从电负性上看,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  与簇团间的反应活性是较小的。上述的分子均是采用孤立的分子构形, 实际上在复杂气氛的反应室中和在进行表面吸附的过程中, 分子的构形或许会发生某些改变, 如  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-D}$ 。由图 3 可知,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-D}$  的 LUMO 的轨道电负性与簇团的 HOMO 的电负性相近, 这优于  $\text{C}_2\text{H}_2$  与簇团间的反应活性。

下面分析有关前线轨道间对称性的匹配情况。图 4 为  $\text{D100-D}$  簇团的 HOMO 在簇团顶层平面内的波函数等高线图, 图 5 为  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-D}$  的 LUMO 的等高线图。若将  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-D}$  的 LUMO 与簇团的 HOMO 沿某一方向接近, 发现彼此间可以正正重迭和负负重迭, 即满足轨道对称性匹配的条件, 因而,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-D}$  的 LUMO 与  $\langle 100 \rangle$  取向的簇团的 HOMO

容易发生有效重迭。类似地,表 1 列出有关的前线轨道间对称性匹配的情况。从轨道对

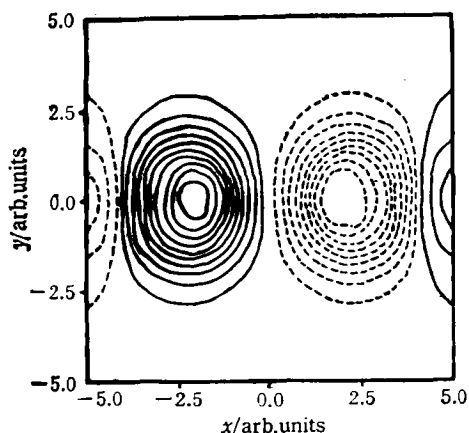


图 4 簇团  $D_{100-D}$  的 HOMO 在顶层平面内的等高线图  
虚线对应于波函数负值;实线则对应于正值

称性上看,平面分子  $CH_3$  几乎不能吸附于金刚石的表面上,而  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $\cdot CH_3$ ,  $CH_4\cdot H$ ,  $C_2H$  和  $C_2H_2-D$  却能与一些不同尺度的簇团的前线轨道满足对称性匹配条件。综合对称性和电负性的分析, $C_2H$  较难吸附于金刚石表面, $CH$ ,  $C_2H_2$ ,  $\cdot CH_3$ ,  $CH_4\cdot H$  和  $C_2H_2-D$  均相对容易地吸附于金刚石表面上。

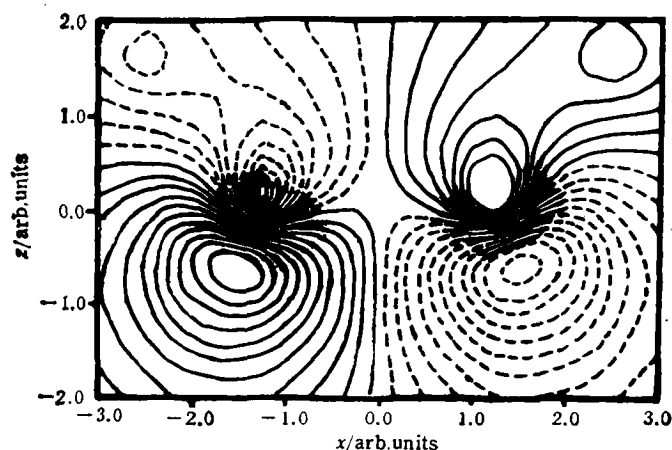
既然生长核的长大是伴随着气相分子在核上的化学吸附,那么研究发生化学吸附的可能位置对进一步地了解金刚石膜的生长机制是很有意义的。根据前线轨道理论,化学反应是反应物间前线

轨道的有效重迭,分析前线轨道的构成便可推知发生重迭(即吸附)的位置。为此,分析各簇团的 HOMO 和 LUMO 的 Mulliken 集居数,其主要成份如表 2 所列。显然,簇团的

表 1 前线轨道对称性的匹配情况 (“ $\checkmark$ ”表示匹配,“ $\times$ ”表示不匹配)

	HOMO				HOMO LUMO		
	CH	$CH_3$	$\cdot CH_3$	$CH_4\cdot H$	$CH_2$	$C_2H$	$C_2H_2-D$
$D_{100-A}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\checkmark$	$\times$ $\checkmark$
$D_{100-B}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$
$D_{100-C}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$
$D_{100-D}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$
$D_{110-A}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\times$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\times$ $\times$
$D_{110-B}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\times$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\times$ $\times$
$D_{110-C}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$
$D_{111-A}$	$\checkmark$ $\times$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\times$	$\checkmark$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$
$D_{111-B}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\checkmark$	$\times$ $\checkmark$	$\times$ $\times$
$D_{111-C}$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\times$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\times$	$\checkmark$ $\checkmark$

注:表中每一小格内有两个标记,上面一个标记是指簇团的 HOMO 与对应的分子(或基团)的 LUMO 的对称性匹配情况,下面一个标记则反过来。

图5  $C_2H_2-D$  的 LUMO 的等高线图 图注同图4表2 原子簇团的前线轨道的主要成份 ( $C_{iP}$  表示第二个不等价原子的 2P 轨道)

原子簇团	HOMO 的主要成份及对应的原子位置	LUMO 的主要成份及对应的原子位置
D100-A	$C_{iP}, C_{iP}, C_{is}$	$C_{iP}, C_{iP}, C_{iP}$
	侧面	侧面, 顶层
D100-B	$C_{iP}$	$C_{is}, C_{iP}, C_{iP}$
	侧面	侧面, 顶层
D100-C	$C_{iP}$	$C_{iP}$
	顶层	顶层
D100-D	$C_{iP}, C_{is}$	$C_{iP}$
	顶层	顶层
D110-A	严重混和, 无某一原子轨道 占主要成份	$C_{iP}, C_{iP}$
		侧面
D110-B	$C_{iP}, C_{iP}$	$C_{iP}, C_{iP}, C_{iP}$
	侧面, 顶层	侧面, 顶层
D110-C	$C_{iP}$	$C_{iP}, C_{iP}$
	顶层	顶层
D111-A	$C_{iP}$	$C_{iP}, C_{iP}$
	侧面	侧面, 顶层
D111-B	$C_{iP}, C_{iP}$	$C_{is}, C_{iP}$
	侧面, 顶层	顶层
D111-C	$C_{iP}, C_{iP}$	$C_{iP}, C_{iP}, C_{iP}$
	侧面, 顶层	侧面, 顶层

HOMO 和 LUMO 均主要由簇团的表层碳原子的轨道组合而成, 并且当簇团较小时,  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  取向的簇团的前线轨道主要由顶层碳原子贡献, 对于  $\langle 111 \rangle$  取向的簇团, 前线轨道不仅有顶层碳原子的贡献, 而且侧面上原子的贡献亦较大, 当簇团不断变大, 这三个取向的簇团的前线轨道的集居数变为主要由侧面碳原子的轨道所贡献. 据此, 不难得出如下的推论: 当  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  取向的生长核较小时, 主要由顶层的碳原子吸附反应室中的某些分子, 因而, 生长核主要沿纵向生长, 当  $\langle 111 \rangle$  取向的生长核较小时, 某些分子既可吸附于核的顶层亦可吸附于核的侧面, 生长核是沿横向和纵向同时生长; 当生长核变大时, 周围的某些分子主要吸附于核的侧面, 这样, 生长核主要沿横向生长. 按照这种生长的微观过程, 就本文讨论的三个取向的晶面而言, 在  $\langle 111 \rangle$  取向的生长核上生长的金刚石膜的质量最好.

## 4 结论与讨论

通过上述分析, 可获得以下主要结论:

1. 生长核表面的悬挂键是金刚石膜生长的活性位, 悬挂键的数目越多, 生长核吸附气相分子和基团的概率就越大, 进一步地对比大小生长核可推知 CVD 法极易生长出多晶金刚石膜.

2. 通过对簇团的前线轨道集居数的分析, 指出了生长核上可能发生吸附的原子位置, 并由此构造出人工金刚石膜生长中微观过程的图象: 对  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  取向的小生长核, 核主要沿纵向外延生长, 对  $\langle 111 \rangle$  取向的小生长核, 却沿侧向和纵向外延生长, 当生长核较大时, 三个取向的核均主要沿侧向外延生长.

3. 从化学反应活性的角度看,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4\cdot\text{H}$  和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-D}$  更容易与金刚石的表面发生化学吸附. 必须注意的是, 仅从反应活性的角度是不能断定它们的吸附是否有利于金刚石膜的生长, 要想了解这一点, 必须计算吸附后体系的电子结构, 分析有关的分子轨道组成、电子电荷的分布, 查看是否满足  $\text{sp}^3$  杂化.

在本文的分析过程中, 作者之一(潘必才)曾得到李健民教授、张玉根博士和苏兴才同志的有益帮助, 在此表示感谢.

- [1] S. J. Harris, A. M. Weiner and T. A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1605.
- [2] S. J. Harris, *J. Appl. Phys.*, **65**(1988), 3044.
- [3] C. J. Chu, M. P. D. Evelyn, R.H. Hauge and J. L. Margrave, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 1695.
- [4] 陈本敬, 全国碳-石墨专业会议文集(1990), 第 49 页.
- [5] Pan Bi-cai, Zhang Wei-ping, Xia Shang-da and Fang Rong-chuan, *Mod. Phys. Lett.*, **B6**(1992), 599.
- [6] S.J. Harris, D.N. Belton, R.J. Blint, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2654.
- [7] M. Frenklach and K.E. Spear, *J. Maser. Res.*, **3**(1988), 133.
- [8] Biwu Sun, Xiapin Zhang, Qinzhe Zhang and Zhangda Lin, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 9816.
- [9] 李俊清、王其武、徐立微、王 俭, 中国科学技术大学学报, **20**(1990), 165.
- [10] R. P. Messumer *et al.*, *Phys. Rev.*, **13**(1976), 1396.
- [11] 李俊清, 量子化学中的 X<sub>α</sub> 方法及其应用(合肥: 安徽科技出版社, 1984), 第 151 页.
- [12] A. Rosen, D.E. Ellis, H. Adachi and F.W. Averill, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3629.

- [13] D.E. Ellis and G.S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.  
[14] S.P. Mehandru and A.B. Anderson, *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 2286.  
[15] D.E. Ellis, G.A. Benesh and E. Byrom, *Phys. Rev.*, **B20** (1979), 1198.

## INVESTIGATION OF THE REACTION ACTIVITY IN THE GROWTH OF SYNTHETIC DIAMOND FILMS

PAN BI-CAI    XIA SHANG-DA    FANG RONG-CHUAN

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 28 March 1994)

### ABSTRACT

The electronic structures of clusters that are used to simulate some kernels related to the growth of synthetic diamond films and gaseous molecules (or radical) ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4\cdot\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) are calculated by using ab initio self-consistent DV- $X_\alpha$  method. The chemical reaction activities between these gaseous molecules and the kernels are discussed. It is shown that the molecules, such as  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4\cdot\text{H}$ , as well as transformed  $\text{C}_2\text{H}_2$ , adsorb on the diamond surface more easily. In addition, after analyzing the electronic density of states and the composition of the front molecular orbitals of the clusters, we give a picture to show how a kernel grows up in the growth of synthetic diamond films.

**PACC:** 6855; 7360; 8230; 3120H