

# 不同氧覆盖程度下氢氧混合终止表面对金刚石生长的影响\*

韩杨 刘嘉乐 简小刚<sup>†</sup>

(同济大学机械工程与机器人学院, 上海 201804)

## 摘要

采用掺氧工艺沉积金刚石的过程中不可避免地形成氢氧混合终止金刚石表面, 本文运用第一性原理方法研究了不同氧覆盖程度下的氢氧混合终止表面对金刚石生长的影响, 在构建的四种氢氧混合终止表面上, 分别模拟了由氢原子和氢氧基团参与的萃取氢反应, 以及  $\text{CH}_3$  的吸附反应。得出以下结论: 终止氧的存在改变了金刚石表面的电子结构和偶极矩; 表面终止氧对氢原子的吸附能影响较小, 但氢氧基团的吸附能随氧覆盖程度增加而显著降低; 随着氢氧混合终止表面氧覆盖程度的增加, 两种萃取反应的能垒都持续升高, 这意味着无论是氢原子还是氢氧基团参与的活性位点产生过程都会被抑制; 相较于萃取反应, 不同氧覆盖程度下氢氧混合终止表面对  $\text{CH}_3$  的吸附反应影响较小,  $\text{CH}_3$  的吸附能随着表面氧覆盖程度的增加有小幅上升。综上, 金刚石表面上的终止氧对萃取反应的发生和活性位点的产生有阻碍作用, 进而会抑制金刚石的生长进程, 且这种抑制程度随氧覆盖程度的增加而增大。

关键词: 金刚石, 氧终止, 氢终止, 第一性原理

基金:国家自然科学基金(批准号: 50605047, 51275358); 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 20140750)资助的课题。

同等贡献作者.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: jianxgg@tongji.edu.cn

第一作者. E-mail: 2330456@tongji.edu.cn

# 1 引言

凭借自身高硬度和高导热率等优异性能,通过化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)制备的金刚石薄膜正在被广泛研究<sup>[1,2]</sup>。为降低金刚石薄膜的沉积温度和提高低温下薄膜沉积质量,通常会在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  气氛中掺入适量  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  等含氧前驱体<sup>[3-5]</sup>。传统的  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  气氛会产生高能氢原子和碳氢基团  $\text{CH}_3$ ,一部分氢原子用以形成氢终止表面来维持表面金刚石结构,另一部分则作为萃取基团与表面终止氢发生萃取反应,为  $\text{CH}_3$  提供成键生长的活性位点<sup>[6]</sup>。随着氧元素的引入,气相中的氢氧基团参与到萃取表面氢的反应中,降低了萃取反应的能垒<sup>[7]</sup>;在杂质刻蚀方面,氢氧基团的参与加快了石墨和无定形碳的刻蚀<sup>[8,9]</sup>。掺氧工艺中的氧元素不仅会形成氢氧基团等新的气相成分,也会吸附在金刚石表面,形成氧终止表面。Mohan Kumar Kuntumalla 等<sup>[10]</sup>通过对在  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$  气氛下沉积的金刚石薄膜表面进行 X 射线光电子能谱和高分辨电子能量损失光谱测量分析,发现存在 C-O 键合构型,并随着  $\text{CO}_2$  浓度的升高,金刚石薄膜表面 C-O 键含量增加,C-H 键含量减少。除了掺氧浓度外,氧终止在金刚石表面的覆盖程度也和温度相关,金刚石表面的氧终止基团会随着温度的升高而脱附<sup>[11]</sup>。目前对氧终止金刚石表面的研究大多集中于其特殊的电子特性和相关应用开发方面<sup>[12-14]</sup>。

关于氧元素掺入对 CVD 金刚石薄膜的生长速率和沉积质量的影响,许多研究将其归因于气相中氧元素对生长反应的作用:相较于氢原子,气相中的氢氧基团可以更高效地生成  $\text{CH}_3$  活性基团<sup>[15-18]</sup>和表面活性位点<sup>[7]</sup>,进而促进  $\text{CH}_3$  的吸附反应和金刚石的生长。但是,这些解释只关注到气相成分的变化,而忽略了金刚石表面终止构型的改变,依然默认将氢终止金刚石表面作为生长反应发生的基本环境,未对金刚石表面氢氧终止共存的实际情况作出相应调整。而以氢氧混合终止表面为基本环境的金刚石生长反应研究的缺乏,可能是目前理论无法完全解释氧元素复杂影响<sup>[17,19]</sup>的原因之一。因此,基于氧终止金刚石表面不同于氢终止表面的性质和对氧元素多维度影响不充分的认识,研究不同氧覆盖程度的氢氧混合终止金刚石表面对金刚石生长反应的影响可以对现有理论进行补充,从而为更加全面地认识氧元素参与的 CVD 金刚石沉积过程提供理论参考。

本文仅针对金刚石薄膜微观生长机制,采用第一性原理计算方法,构建了四种氧覆盖程度不同的氢氧混合终止金刚石表面,在此基础上,通过计算分析分别由氢原子和氢氧基团参与的两种萃取氢反应以及  $\text{CH}_3$  吸附反应发生的难易程度,

在微观尺度上阐释氢氧混合终止表面在金刚石生长反应中的影响规律,为后续改善金刚石薄膜的低温掺氧沉积工艺提供参考。

## 2 几何建模与计算方法

### 2.1 模型的构建

在 CVD 金刚石沉积工艺中, (100) 面不仅是金刚石的主要生长晶面, 也是晶体缺陷密度最低的晶面, 实验研究表明<sup>[20]</sup>, 在富氢氛围下沉积的金刚石薄膜表面表现为氢终止 (100) -2×1 重构结构。(100) 金刚石表面常见的氧终止构型主要包括桥位 C-O-C (2×1)、桥位 C-O-C (1×1)、顶位 C=O (1×1) 和羟基 C-OH<sup>[21,22]</sup>, 在 CVD 金刚石沉积环境中, 受氢原子等高能粒子和高温影响, 羟基 C-OH 终止并不稳定, 容易转化成桥位 C-O-C 和顶位 C=O 终止<sup>[23-25]</sup>, 同时, 在氧终止覆盖率≤50%的情况下, 桥位 C-O-C (2×1) 的吸附在能量和结构上更有利<sup>[26-28]</sup>。基于目前常用的在富氢氛围下添加少量含氧气氛的 CVD 金刚石沉积工艺, 同时考虑到, 金刚石表面的生长和刻蚀伴随着二聚体的重建, 本文采用桥位 C-O-C (2×1) 对 (100) 金刚石表面进行氧终止。

利用 Materials Studio 软件对研究所需的金刚石表面模型进行构建, 流程图 1 所示, 具体方法参考文献[29]。

(1) 首先建立如图 2 所示的清洁金刚石模型: 创建金刚石单晶胞模型; 切割出 (100) 晶面, 参考文献[30]中的金刚石表面反应仿真最佳层数, 模型碳原子层数设置为 6 层; 由于金刚石表面发生重构, 考虑到二聚体的周期, 建立大小为 2×4 的金刚石超晶胞模型, 超晶胞沿 X、Y、Z 方向尺寸为 10.058 Å×4.445 Å×5.029 Å; 最后建立厚度为 12 Å 的真空层;

(2) 进行氢终止模型的构建: 每一个表面碳原子上吸附一个氢原子, 几何优化后形成 (100) -2×1 的氢终止金刚石表面, 如图 3 中 dia<sub>0</sub> 表面所示;

(3) 在氢终止模型的基础上, 继续构建氢氧混合终止表面模型: 对表面终止氢进行终止氧的取代, 氧原子逐步成键在图 3 中 dia<sub>0</sub> 表面①、②、③位置形成桥位 C-O-C (2×1), 建立氧终止数分别为 1、2、3 的氢氧混合终止模型 dia<sub>1</sub>、dia<sub>2</sub>、dia<sub>3</sub>。其中, 四种氢氧混合终止模型 dia<sub>0</sub>、dia<sub>1</sub>、dia<sub>2</sub>、dia<sub>3</sub> 代表的氧覆盖程度分别为 0%、12.5%、25%、37.5%, 萃取反应和碳氢基团吸附反应的活性位点位置如图 3 所示。

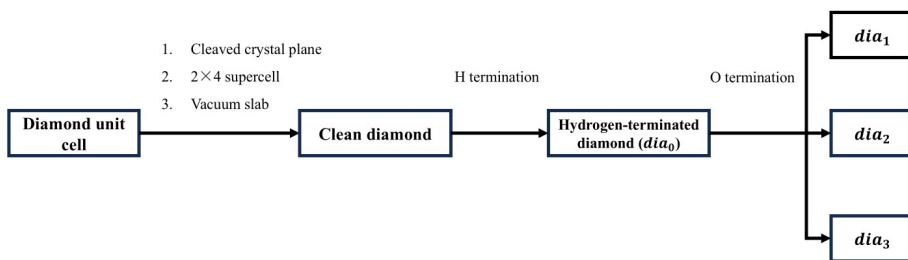


图 1 氢氧混合终止表面金刚石模型构建流程

Fig 1 The process of constructing the hydrogen-oxygen co-terminated surface diamond model

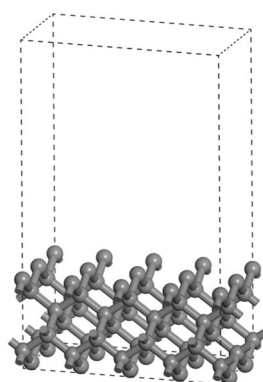


图 2 清洁表面金刚石模型示意图

Fig 2 Schematic diagram of the diamond model with a clean surface

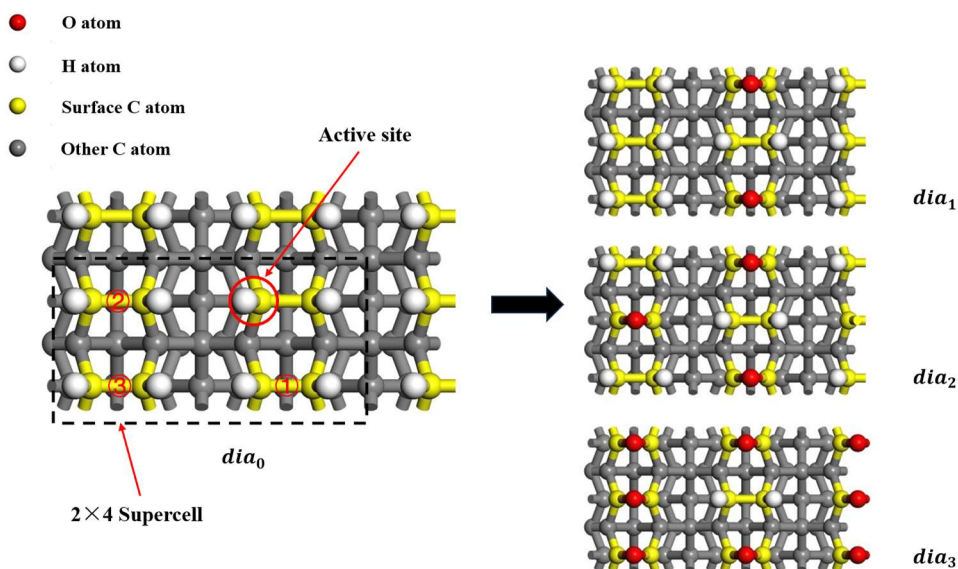


图 3 四种氢氧混合终止金刚石表面俯视图以及反应活性位点和氧终止位点示意

Fig 3 Top view of the four hydrogen-oxygen co-terminated surface, along with schematic diagrams of the active site and oxygen termination sites

## 2.2 吸附能的计算

吸附能是基团粒子在靠近表面时逐渐减速、附着并稳定后所释放出的动能。萃取基团在萃取终止氢之前，会靠近金刚石表面的萃取位点处进行稳定吸附，这是萃取反应发生的前置条件，萃取基团在金刚石表面的吸附能一定程度上可以反映萃取反应发生的几率；萃取反应会在表面产生供 CH<sub>3</sub> 吸附成键的活性位点，而 CH<sub>3</sub> 在位点处的吸附能则是评价该吸附反应活性的关键指标。吸附能的计算公式<sup>[31]</sup>如下：

$$E_{ad} = -(E_{con} - E_{slab} - E_{sin}) \quad (1)$$

式中： $E_{ad}$  是基团粒子吸附在金刚石表面的吸附能，正值代表吸附时释放能量； $E_{con}$  是基团粒子稳定吸附后基团粒子与金刚石基底的总能量； $E_{slab}$  是基团粒子吸附前金刚石基底的总能量； $E_{sin}$  是基团粒子的总能量。

Materials Studio 中 Dmol3 模块可以进行吸附能相关数值的计算。计算前，所有模型的设置参数均保持一致，采用广义梯度近似泛函中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函和基于 TS 方法的色散修正，选择带有轨道极化函数和弥散函数的双数值基组 DNP 进行计算，Basis file 数值取 4.4，选用 Monkhorst-Pack 方法的最高精度进行布里渊区取样，k 点网格大小为  $5 \times 2 \times 2$ ，能量计算收敛判据设置如下：原子能量的最大改变量为  $1 \times 10^{-5}$  Ha，原子最大应力为 0.02 Ha/nm，原子最大位移为  $5 \times 10^{-4}$  nm。

## 2.3 过渡态搜索

本文采用 Dmol3 模块中的过渡态搜索 (TS Search) 功能进行萃取反应的反应路径寻找和反应能垒计算，并对不同氢氧混合终止金刚石表面上活性位点产生的难易程度进行比较。该功能基于几何优化后稳定的反应物和生成物结构进行搜索，采用线性同步转变方法/二次同步转变方法(Complete LST/QST)寻找多个可能的反应路径中的最小能量路径和路径上的唯一鞍点，该鞍点便是反应的过渡态，通过过渡态与反应物能量之差得出反应能垒大小。本文以萃取基团在表面上的稳定吸附结构作为萃取反应的反应物，以萃取基团与终止氢成键后的稳定结构作为生成物。同一种萃取反应在不同表面上的生成物结构相同，以 dia<sub>0</sub> 表面为例，两种萃取反应的反应物、过渡态和生成物如图 4 所示，氢原子萃取终止氢后生成氢分子，氢氧基团则生成水分子。为保证计算的准确性，搜索到的过渡态要存在唯

一虚频。

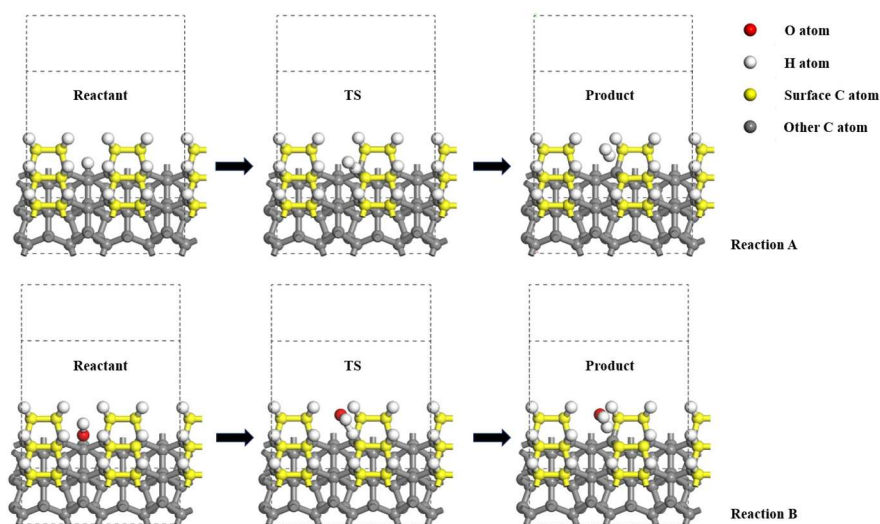


图 4 反应 A: 氢原子在  $\text{dia}_0$  表面上的萃取反应; 反应 B: 氢氧基团在  $\text{dia}_0$  表面上的萃取反应

Fig 4 Reaction A: The extraction reaction of hydrogen atom on the  $\text{dia}_0$  surface; Reaction B: The extraction reaction of hydroxyl group on the  $\text{dia}_0$  surface

### 3 计算结果与分析

#### 3.1 两种萃取基团的吸附结果

氢原子在不同氧覆盖程度下的氢氧混合终止表面上的吸附能如表 1 所示, 计算结果显示吸附能的大小随周围氧覆盖程度的增加而存在波动。当周围开始存在氧终止位点(氧覆盖程度从 0% 增加为 12.5%)时, 氢原子的吸附能从 0.149eV 稍微下降到 0.146eV, 随着氧覆盖程度从 12.5% 上升至 37.5%, 氢原子的吸附能逐渐增加, 在氧覆盖程度为 37.5% 的  $\text{dia}_3$  表面上的吸附能达到最大, 大小为 0.158eV。从趋势上观察, 氢原子的吸附能变化与周围氧覆盖程度有一定关系, 在能量大小上, 氢原子吸附能的能量变动在 10% 以内, 且数值较小, 属于物理吸附范畴。

表 1 氢原子在不同表面上的吸附能 (单位: eV)

Table 1 Adsorption energy of hydrogen atom on different surfaces (unit: eV)

表面模型	$E_{\text{slab}}$	$E_{\text{con}}$	$E_{\text{sin}}$	$E_{\text{ad}}$
$\text{dia}_0$	-49859.855	-49873.511		0.149
$\text{dia}_1$	-51870.995	-51884.648	-13.507	0.146
$\text{dia}_2$	-53882.073	-53895.728		0.149

dia <sub>3</sub>	-55892.308	-55905.972	0.158
------------------	------------	------------	-------

氢氧基团在不同氧覆盖程度下的氢氧混合终止表面上的吸附能如表 2 所示。与氢原子相比，氢氧基团在金刚石表面上的吸附要强得多，氢氧基团更强的吸附意味着其在表面停留时间可能更长，这为其后续参与萃取反应提供了更多机会。经比较发现，随着氢氧基团吸附位点周围氧覆盖程度的增加，其吸附能大小持续降低，从 dia<sub>0</sub> 表面的 1.123eV 逐步降低到 dia<sub>3</sub> 表面的 0.536eV，能量降幅超过 50%。可见，金刚石表面上终止氧的存在对氢氧基团的吸附有显著影响，且随着表面氧覆盖程度的增加，氢氧基团在表面吸附受到的阻碍愈加强烈，这种阻碍会影响后续反应的顺利进行。

除此之外，氢氧基团在不同表面上的吸附姿态也有所不同，如图 5 所示：在 dia<sub>0</sub> 表面上，氢氧基团的吸附位点周围全部为终止氢，具有对称性，基团吸附在中间位置且处于竖直状态，氧原子靠近表面；而氢氧基团在 dia<sub>1</sub>、dia<sub>2</sub>、dia<sub>3</sub> 表面的吸附都出现了明显偏斜，基团上的氢原子向周围的终止氧靠近。随着吸附位点周围氧覆盖程度的增加，氢氧基团上氢原子与最近的终止氧的距离越来越近，从 0.2797nm 变为 0.2431nm。

表 2 氢氧基团在不同表面上的吸附能（单位：eV）

Table 2 Adsorption energy of hydroxyl group on different surfaces (unit: eV)

表面模型	E <sub>slab</sub>	E <sub>con</sub>	E <sub>sin</sub>	E <sub>ad</sub>
dia <sub>0</sub>	-49859.855	-51920.466		1.123
dia <sub>1</sub>	-51870.995	-53931.357		0.874
dia <sub>2</sub>	-53882.073	-55942.203	-2059.488	0.642
dia <sub>3</sub>	-55892.308	-57952.331		0.536

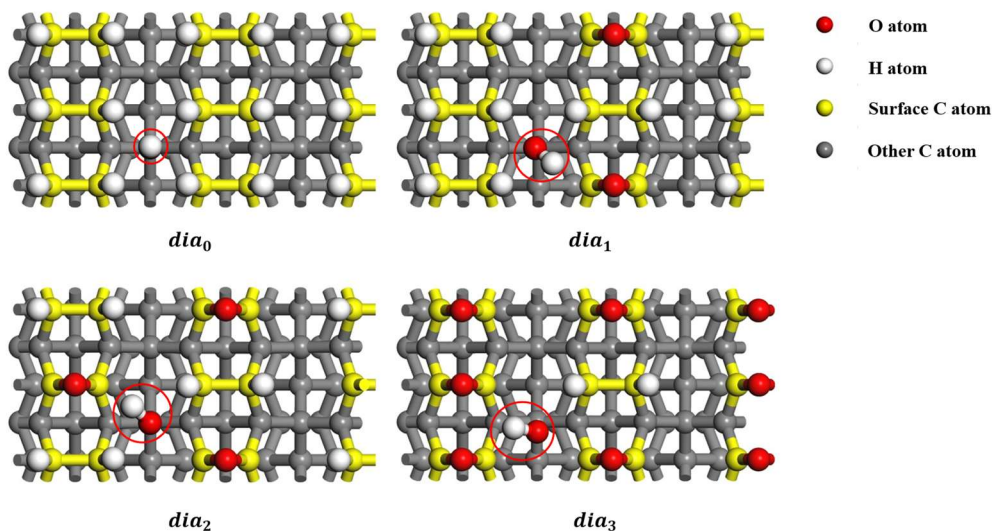


图 5 氢氧基团在不同表面稳定吸附后的结构俯视图

Fig 5 Top view of the structure of the hydroxyl group after stable adsorption on different surfaces

### 3.2 萃取反应的能垒与反应热

通过过渡态搜索可以计算得到萃取反应的过渡态结构、反应能垒和反应热，两种萃取反应的计算结果如表 3 和表 4 所示。萃取反应是 CVD 金刚石生长的最大限速反应<sup>[32]</sup>，反应能垒可以直接反映出萃取反应进行的难易程度，通过观察可知，氢氧基团参与的萃取反应在  $dia_0$  表面上的反应能垒为  $4.475 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，明显低于氢原子在  $dia_0$  表面上萃取氢所需克服的能垒，这常被作为解释含氧气体降低金刚石沉积温度的原因。

由表 3 可知，氢原子在不同表面上的萃取反应都是吸热反应。计算所得的氢原子在  $dia_0$  表面上的反应能垒为  $10.725 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与文献[33]中实验测得的  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  相近，说明本模型能够较为准确地模拟真实反应。以氧覆盖程度为 0% 的  $dia_0$  表面为比较基准，氢原子在  $dia_1$ 、 $dia_2$ 、 $dia_3$  表面上萃取氢的反应能垒分别增加了 30%、34%、66%，在氧覆盖程度为 37.5% 的  $dia_3$  表面的反应能垒最高，为  $17.769 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可以看出，随着活性位点周围氧覆盖程度的增加，氢原子萃取反应的能垒持续升高。这表明，氧原子在金刚石表面吸附形成的氧终止构型，抑制了氢原子主导的金刚石表面活性位点的产生，随着氧覆盖程度的增加，这种抑制效应越来越明显。

表 3 氢原子在不同表面萃取氢的反应能垒和反应热（单位： $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）

Table 3 Reaction barrier and reaction heat for hydrogen extraction from different surfaces by hydrogen atom (unit: kcal · mol<sup>-1</sup>)

表面模型	反应能垒	反应热
dia <sub>0</sub>	10.725	5.582
dia <sub>1</sub>	13.994	7.575
dia <sub>2</sub>	14.376	8.231
dia <sub>3</sub>	17.769	9.330

由表 4 可知，氢氧基团在不同表面上的萃取反应都是放热反应。观察反应能垒的变化规律可以发现，由氢氧基团参与的萃取反应的能垒变化规律与氢原子相同，都是随着周围氧覆盖程度的增加，反应能垒持续提高。以氧覆盖程度为 0% 的 dia<sub>0</sub> 表面为比较基准，氢氧基团在 dia<sub>1</sub>、dia<sub>2</sub>、dia<sub>3</sub> 表面上萃取氢的反应能垒分别提高了 56%、83%、182%，可见，终止氧对氢氧基团萃取活性的抑制程度超过了对氢原子的抑制。当活性位点周围氧覆盖程度达到 37.5% 时，氢氧基团萃取反应的能垒 (12.611 kcal · mol<sup>-1</sup>) 已经高于氢原子在无氧表面的萃取反应能垒 (10.725 kcal · mol<sup>-1</sup>)，表明过量的氧终止会抵消氢氧基团在萃取反应中的优势。在 CVD 金刚石沉积过程中，宏观层面上过量的氧浓度增加了金刚石表面的氧终止覆盖率，阻碍了氢原子和氢氧基团参与的萃取反应的进行，金刚石表面供碳氢基团吸附生长的活性位点明显减少，金刚石生长被抑制。因此，在含氧基团促进生长和氧终止抑制生长的双向作用下，金刚石的生长速率在适量的氧浓度下到达峰值，并开始随着浓度的增加而逐渐降低<sup>[19,34]</sup>。

表 4 氢氧基团在不同表面萃取氢的反应能垒和反应热 (单位: kcal · mol<sup>-1</sup>)

Table 4 Reaction barrier and reaction heat for hydrogen extraction from different surfaces by hydroxyl group (unit: kcal · mol<sup>-1</sup>)

表面模型	反应能垒	反应热
dia <sub>0</sub>	4.475	-0.102
dia <sub>1</sub>	6.962	-3.717
dia <sub>2</sub>	8.184	-5.763
dia <sub>3</sub>	12.611	-6.942

### 3.3 萃取反应的综合分析

图 6 是四种不同表面的电荷密度差示意图，红色区域代表电子富集，蓝色区

域代表电子缺失。由于电负性大小为  $O > C > H$ ，终止氢的电子会向第一层碳原子偏移，无终止氧覆盖的  $dia_0$  表面表现为正电荷，偶极矩方向由终止氢指向碳原子。氧终止表面明显与氢终止表面不同，终止氧引入后，表层电子向终止氧富集，如图 6 所示  $dia_1$ 、 $dia_2$ 、 $dia_3$  表面的红色区域，表面偶极矩方向随之发生反转<sup>[12]</sup>，由碳原子指向终止氧。

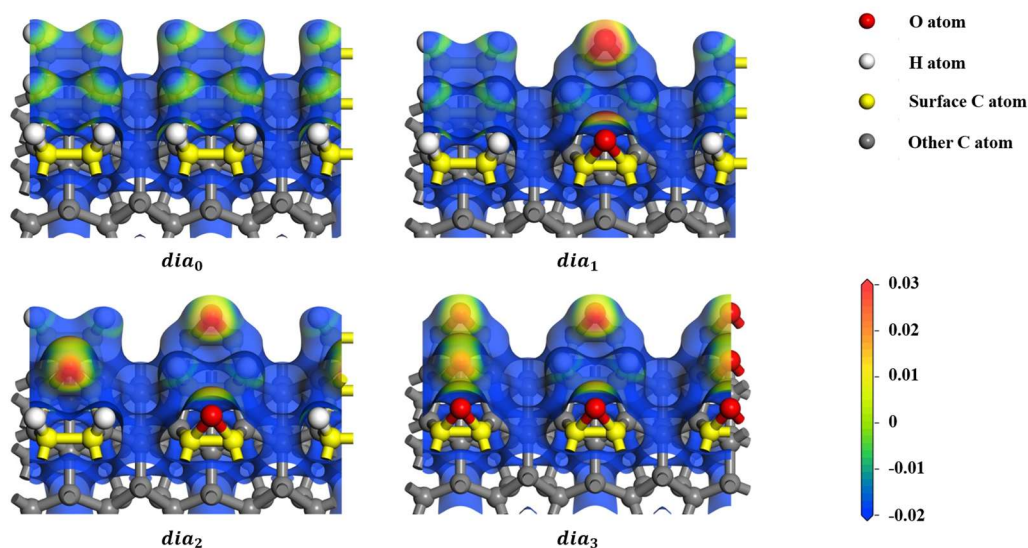


图 6 四种不同氧覆盖程度的金刚石表面的电荷密度差示意图 (单位:  $e/\text{\AA}^3$ )

Fig 6 Charge density difference diagrams of diamond surfaces with four different oxygen coverage levels (unit:  $e/\text{\AA}^3$ )

针对上述吸附能和反应能垒的变化，在计算不同表面电荷密度差的基础上，分析了氢原子在不同表面上稳定吸附时的布居电荷，如表 5 所示。与无终止氧覆盖的  $dia_0$  表面相比，表面终止氧的存在诱导表面吸附的氢原子发生轻微反向极化，氢原子上的电子云向终止氧偏移，布居电荷由负转正，与终止氢之间的作用从静电吸引变为静电排斥，这解释了从无氧的  $dia_0$  表面到氧覆盖程度为 12.5%的  $dia_1$  表面氢原子吸附能降低的原因，而周围增加的终止氧与氢原子间的静电吸引则提高了吸附能。

通过测量过渡态中氢原子与活性位点处终止氢之间的键长发现，H-H 键长随着周围氧覆盖程度的增加而增加，数据如表 6 所示。正是由于活性位点处终止氢的排斥，以及周围终止氧的吸引，阻碍了氢原子向活性位点的靠近，使得萃取反应发生需要克服的能量增加，氢原子参与的萃取氢的反应能垒提高。

表 5 氢原子在不同表面上稳定吸附时各原子的布居电荷 (单位:  $e$ )

Table 5 The Mulliken population charges of each atom during stable adsorption of hydrogen

atom on different surfaces (unit: e)

表面模型	H 原子	活性位点处终止 H	①位置终止 O
dia <sub>0</sub>	-0.075	0.085	—
dia <sub>1</sub>	0.010	0.103	-0.471
dia <sub>2</sub>	0.011	0.112	-0.461
dia <sub>3</sub>	0.009	0.121	-0.451

表 6 氢原子在不同表面上进行萃取反应的过渡态中的 H-H 键长情况 (单位: Å)

Table 6 The H-H bond lengths in the transition states of extraction reactions by hydrogen

atom on different surfaces (unit: Å)

表面模型	dia <sub>0</sub>	dia <sub>1</sub>	dia <sub>2</sub>	dia <sub>3</sub>
过渡态 H-H 键长	1.004	1.036	1.063	1.074

图 7 和表 7 分别是氢氧基团在不同表面上稳定吸附时的电荷密度差和布居电荷的计算结果, 图 7 中的红色区域代表电子富集, 蓝色区域代表电子缺失。由图 7 可知, 表面缺失电子区域(蓝色区域)随终止氧的增加而减少, 氢氧基团中的氧原子从表面富集电子的路径被终止氧所阻碍。随着周围氧覆盖程度的增加, 氢氧基团中的氧原子得到的电荷从 0.609e 逐步降低到 0.515e。周围终止氢的减少意味着终止氧和氢氧基团中的氧原子需要从氢氧基团中的氢原子得到更多的电荷, 氢氧基团中的氢原子失去的电荷从 0.241e 增加到 0.274e。

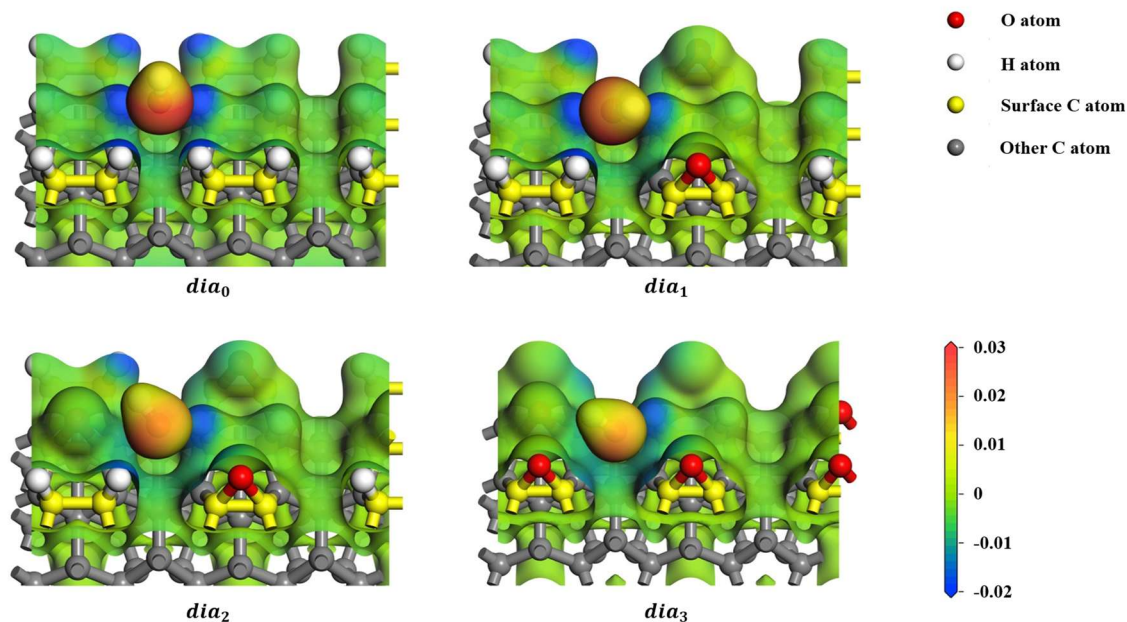
图 7 氢氧基团在不同表面上稳定吸附时的电荷密度差示意图 (单位: e/Å<sup>3</sup>)

Fig 7 Charge density difference diagrams for stable adsorption of hydroxyl group on different surfaces (unit:  $e/\text{\AA}^3$ )

表 7 氢氧基团在不同表面上稳定吸附时各原子的布居电荷 (单位:  $e$ )

Table 7 The Mulliken population charges of each atom during stable adsorption of hydroxyl group on different surfaces (unit:  $e$ )

表面模型	O(OH 基团)	H(OH 基团)	活性位点处终止 H	①位置终止 O
dia <sub>0</sub>	-0.609	0.241	0.158	—
dia <sub>1</sub>	-0.577	0.256	0.168	-0.454
dia <sub>2</sub>	-0.541	0.268	0.178	-0.427
dia <sub>3</sub>	-0.515	0.274	0.174	-0.419

作为构成氢氧基团和参与萃取氢反应的主要原子，氧原子与表面更为靠近，主导了氢氧基团的吸附能大小。在不同表面吸附时，氢氧基团的偶极矩始终由带正电荷的氢原子指向带负电荷的氧原子。氢氧基团的偶极矩负电荷中心(氧原子)与氧终止表面的偶极矩负电荷中心(终止氧)相近，两者存在排斥，而与氢终止表面的偶极矩正电荷中心(终止氢)相近，两者存在吸引。这意味着随着表面终止氧覆盖程度的增加，氢氧基团与表面终止氧的排斥增加，吸附能逐步降低。

如前文对氢氧基团的吸附分析所述，作为偶极矩的正电荷中心，氢氧基团中失去电荷的氢原子会被周围终止氧所吸引并向终止氧靠近。氢氧基团是极性基团，在表面终止氧吸引基团氢原子和排斥基团氧原子的共同作用下，氢氧基团的吸附姿态被限制，这意味着氢氧基团靠近并萃取表面终止氢的路径受到阻碍。图 8 展示了不同表面上萃取反应的过渡态结构以及基团氧原子与表面 C-H 键之间形成的键角 $\angle\text{O-H-C}$ 。萃取反应中，C-H 键断裂的本质是氢氧基团中氧原子 2p 轨道上的电子对 C-H 键的空 $\sigma^*$ 型反键轨道的填充，该过程需要氧原子的 2p 轨道与 C-H 键的反键轨道发生重叠。根据最大重叠原则，最优反应路径要求氧原子沿 C-H 键轴( $\angle\text{O-H-C}=180^\circ$ )进攻<sup>[35,36]</sup>，以实现两轨道之间的 $\sigma$ 型轨道最大重叠，键角偏离此理想值越大，轨道重叠效率越低，进一步导致过渡态能量及反应能垒越高。如表 8 所示，随着活性位点周围终止氧的增加，键角 $\angle\text{O-H-C}$ 从  $169.197^\circ$  逐步缩小到  $154.325^\circ$ ，这意味着氢氧基团以一种能量更高的姿态进行萃取，反应的萃取能垒升高。

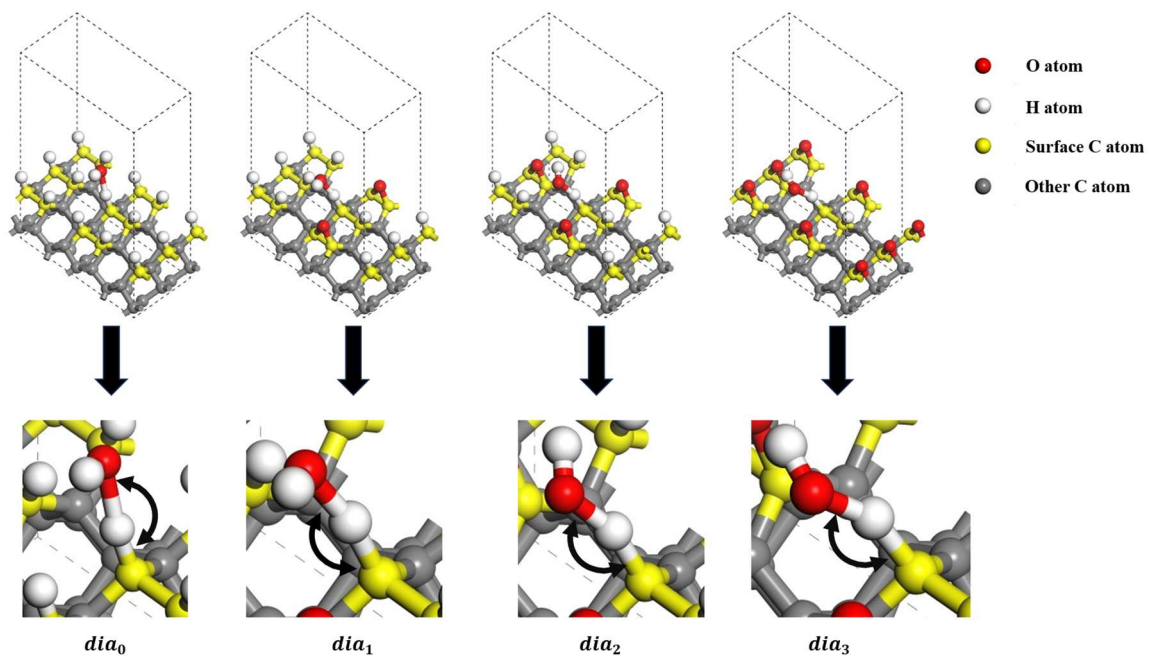


图 8 氢氧基团在不同表面上进行萃取反应的过渡态结构和键角  $\angle\text{O-H-C}$  示意

Fig 8 The transition state structure of extraction reactions by hydroxyl group on different surfaces and the bond angle  $\angle\text{O-H-C}$  schematic diagram

表 8 氢氧基团在不同表面上进行萃取反应的过渡态中的键角  $\angle\text{O-H-C}$  情况 (单位:  $^\circ$ )

Table 8 The bond angle  $\angle\text{O-H-C}$  in the transition states of extraction reactions by hydroxyl group on different surfaces (unit:  $^\circ$ )

表面模型	dia <sub>0</sub>	dia <sub>1</sub>	dia <sub>2</sub>	dia <sub>3</sub>
过渡态键角 $\angle\text{O-H-C}$	169.197	167.933	161.198	154.325

### 3.4 活性碳氢基团吸附反应计算

活性碳氢基团  $\text{CH}_3$  是 CVD 金刚石薄膜的主要生长基团<sup>[37]</sup>, 其在金刚石表面的吸附能力影响着金刚石同质外延生长的难易程度, 图 9 是  $\text{CH}_3$  在氧覆盖程度为 0% 的 dia<sub>0</sub> 表面发生吸附反应的示意图,  $\text{CH}_3$  在 dia<sub>1</sub>、dia<sub>2</sub> 和 dia<sub>3</sub> 表面上的吸附构型与 dia<sub>0</sub> 表面相似, 仅吸附后的 C-C 键长略有变化。 $\text{CH}_3$  在不同表面上的吸附能计算结果如表 9 所示, 随着活性位点周围氧覆盖程度的增加, 吸附能逐渐增大。这种增大归功于表面终止氧的电负性, 表面终止氧数量的增加促使  $\text{CH}_3$  中更多的电荷向表面转移,  $\text{CH}_3$  与表面之间的相互作用变强。 $\text{CH}_3$  在氧覆盖程度为 37.5% 的 dia<sub>3</sub> 表面吸附最稳定, 相较于 dia<sub>0</sub> 表面, 吸附能增大约 7.8%。但与对萃取反应的抑制程度相比, 表面终止氧对  $\text{CH}_3$  基团吸附的促进作用较为有限。

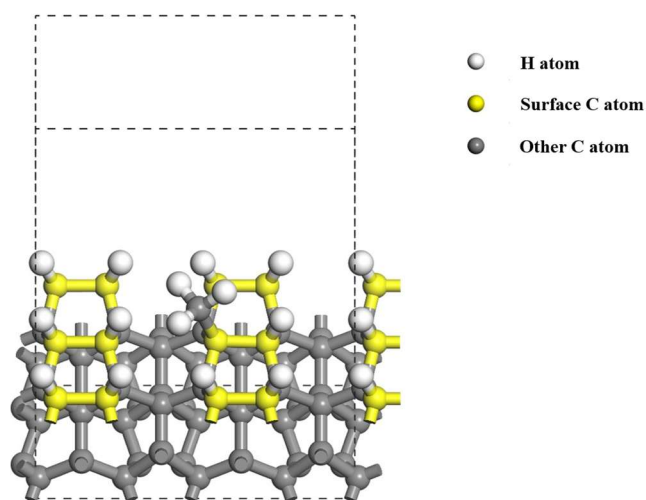


图 9 活性碳氢基团  $\text{CH}_3$  在  $\text{dia}_0$  表面的吸附示意图

Fig 9 Adsorption schematic of the active hydrocarbon group  $\text{CH}_3$  on the  $\text{dia}_0$  surface

表 9  $\text{CH}_3$  在不同表面上进行吸附的吸附能（单位：eV）

Table 9 Adsorption energy of  $\text{CH}_3$  on different surfaces (unit: eV)

表面模型	$E_{\text{slab}}$	$E_{\text{con}}$	$E_{\text{sin}}$	$E_{\text{ad}}$
$\text{dia}_0$	-49841.381	-50928.511		4.435
$\text{dia}_1$	-51852.437	-52939.707	-1082.695	4.576
$\text{dia}_2$	-53863.471	-54950.894		4.728
$\text{dia}_3$	-55873.673	-56961.146		4.779

## 4 结论

本文采用了第一性原理方法，研究了不同氧覆盖程度下氢氧混合终止金刚石表面对萃取氢反应和  $\text{CH}_3$  吸附反应的影响，通过计算两种不同基团分别在四种表面的吸附能和萃取氢的反应能垒，以及  $\text{CH}_3$  在四种表面上的吸附能，得出以下结论：

- (1) 终止氧的存在，改变了金刚石表面的电子结构和偶极矩，影响了氢原子和氢氧基团的吸附。随着氢氧混合终止金刚石表面的氧覆盖程度的增加：氢原子的吸附能先减小后增加，但变化较小；同为偶极矩的正端，金刚石表面的终止氧排斥氢氧基团中的氧原子，终止氧的排斥降低了氢氧基团的吸附稳定性，氢氧基团的吸附能持续降低，降幅最大超过 50%。
- (2) 金刚石表面的终止氧限制了萃取基团的反应路径，增加了产生碳氢基团吸附位点的难度，抑制了金刚石的生长。随着氢氧混合终止金刚石表面的氧覆盖程度的增加：氢原子需要克服周围终止氧的吸引，靠近活性位

点并萃取氢；氢氧基团的吸附姿态被终止氧限制，最佳反应路径被阻碍，导致基团的进攻角度逐渐偏离最佳角度，氢氧基团以更高能量的姿态进行萃取。无论是氢原子还是氢氧基团参与的萃取氢反应，其反应能垒都随着氧覆盖程度的增加而提高。

- (3) 氢氧混合终止金刚石表面对  $\text{CH}_3$  基团吸附反应有轻微促进作用，随着活性位点周围终止氧覆盖程度的增加， $\text{CH}_3$  的吸附能逐渐提高，但是幅度较为有限。

终止氧的高电负性反转了金刚石表面偶极矩方向，通过静电作用与空间位阻效应，干扰了萃取基团的吸附构型与反应路径，从而显著抑制了关键萃取步骤；而对  $\text{CH}_3$  吸附的微弱促进，不足以抵消活性位点产生受阻带来的负面影响。因此，控制表面氧覆盖率可以作为优化掺氧 CVD 工艺的重要出发点。

录用稿件，非最终出版稿

## 5 参考文献

- [1] Lan J Y, Zhao X, Liu L S, Li L Y, Song H Z, Huang N 2024 *Vacuum* **226** 113345
- [2] Huang Y B, Chen L X, Shao S W, Huang K, An K, Zheng Y T, Liu J L, Wei J J, Li C M 2022 *Diam. Relat. Mat.* **122** 108812
- [3] Mehedi H -A, Achard J, Rats D, Brinza O, Tallaire A, Mille V, Silva F, Provent Ch, Gicquel A 2014 *Diam. Relat. Mat.* **47** 58
- [4] Stiegler J, Lang T, Nygaard-Ferguson M, Von Kaenel Y, Blank E 1996 *Diam. Relat. Mat.* **5** 226
- [5] Izak T, Babchenko O, Varga M, Potocky S, Kromka A 2012 *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* **249** 2600
- [6] An Q, Cheng M J, Goddard, Jaramillo-Botero 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 481
- [7] Jian X G, Wang J P, He J C 2019 *J. Synth. Cryst.* **48** 436 (in Chinese) [简小刚, 王俊鹏, 何嘉诚 2019 人工晶体学报 48 436]
- [8] Liou Y, Inspektor A, Weimer R, Knight D, Messier R 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2305
- [9] Jian X G, Huang X, He J C, Wang J P 2020 *Diamond Abr. Eng.* **40** 17 (in Chinese) [简小刚, 黄新, 何嘉诚, 王俊鹏 2020 金刚石与磨料磨具工程 40 17]
- [10] Kuntumalla M K, Fischer M, Akhvlediani R, Hoffman A 2019 *Thin Solid Films* **685** 254
- [11] Loh K P, Xie X N, Lim Y H, Teo E J, Zheng J C, Ando T 2002 *Surf. Sci.* **505** 93
- [12] Kouser S, Gupta S, Yakobson B 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 4676
- [13] Li F N, Zhang J W, Wang X L, Zhang M H, Wang H X 2017 *Coatings* **7** 88
- [14] Elbakry H A, Ammar M M, Moussa T A 2024 *Biomed. Mater.* **19** 055016
- [15] Sheng Z P, Cui X J, Zhao L, Lv Y H, Zhang R C, Kon D, Jiang N, Yi J, Zheng L X 2026 *Materials* **19** 183
- [16] Zhao G Y, Tang K, Teng Y, Zhao W K, Yang K, Zhu, S M, Gu S L 2024 *J. Mater. Res.* **39** 1313
- [17] Marton M, Vojs M, Michniak P, Behul M, Rehacek V, Pifko M, Stehlik S, Kromka A 2022 *Diam. Relat. Mat.* **126** 109111
- [18] Izak T, Babchenko O, Varga M, Potocky S, Kromka A 2012 *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* **249** 2600

- [19] Tolt Z L, Heatherly L, Clausing R E, Feigerle C S 1997 *J. Mater. Res.* **12** 1344
- [20] Ma M Y, Wei C, He Z Z, Guo J C, Liu Q B, Feng Z H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 312  
(in Chinese) [马孟宇, 蔚翠, 何泽召, 郭建超, 刘庆彬, 冯志红 2024 物理学报 **73** 312]
- [21] Petrini D, Larsson K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 795
- [22] Liang K R, Mildren R P, Stampfl C 2025 *Surf. Sci.* **754** 122685
- [23] Zulkharnay R, Zulpukarova G, May P W 2024 *Appl. Surf. Sci.* **658** 159776
- [24] Li C X, Zhang X, Oliveira E F, Puthirath A B, Neupane M R, Weil J D, Birdwell A G, Ivanov T G, Kong S, Gray T, Kannan H, Biswas A, Vajtai R, Galvao D S, Ajayan P M 2021 *Carbon* **182** 725
- [25] Pehrsson P E, Mercer T W 2000 *Surf. Sci.* **460** 74
- [26] Zheng X M, Smith P V 1992 *Surf. Sci.* **262** 219
- [27] Quaino P M, Schmickler W 2014 *ChemElectroChem* **1** 933
- [28] Badziag P, Verwoerd W S 1987 *Surf. Sci.* **183** 469
- [29] Jian X G, Zhang Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 269 (in Chinese) [简小刚, 张允华 2015 物理学报 **64** 269]
- [30] Zou Y M, Larsson K 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 10658
- [31] Liu X J, Qiao H M, Kang C J, Ren Y, Tan X, Sun S Y 2017 *Appl. Surf. Sci.* **420** 542
- [32] Van Regemorter T, Larsson K 2008 *Chem. Vapor Depos.* **14** 224
- [33] Maeda H, Irie M, Hino T, Kusakabe K, Morooka S 1994 *Diam. Relat. Mat.* **3** 1072
- [34] Bolshakov A P, Yurov V Y, Fedorova I A, Martyanov A K, Fedotov P V, Popovich A F, Ralchenko V G, Dai B 2024 *Diam. Relat. Mat.* **150** 111721
- [35] Denisov E T, Shestakov A, Denisova T G 2012 *Russ. Chem. Rev.* **81** 1117
- [36] Guillaume E Y, Vanpoucke D E, Rouzbahani R, Maffei L P, Pelucchi M, Olivier Y, Henrard L, Haenen K 2024 *Carbon* **222** 118949
- [37] Sun B W, Zhang X P, Lin, Z D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9816

# The Effect of Hydrogen-Oxygen Co-Terminated Surfaces with Varying Oxygen Coverage on Diamond Growth\*

Han Yang, Liu Jiale, Jian Xiaogang<sup>†</sup>

(School of Mechanical Engineering,  
Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China)

Oxygen incorporation is a widely used method for depositing high-quality CVD diamond films at low temperatures. However, this process inevitably introduces oxygen-terminated surfaces during diamond growth. Although the electronic properties and applications of oxygen-terminated surfaces have been extensively studied, their influence on the diamond growth process remains underexplored. Current research attributes the promotion of diamond growth by the oxygen-incorporation process to the effect of oxygen in the gas phase on growth reactions. These theoretical models still assume the hydrogen-terminated diamond surface as the basic environment for growth reactions, neglecting changes in the surface termination configuration of diamond. Therefore, investigating the effect of hydrogen-oxygen co-terminated diamond surfaces on diamond growth can complement existing theories and provide critical guidance for optimizing the oxygen-incorporation process in CVD diamond fabrication. In this study, first-principles calculations were employed to investigate how hydrogen-oxygen co-terminated surfaces with varying oxygen coverage influence diamond growth. Using Materials Studio software, (100)-2×1 diamond surfaces with oxygen coverage levels of 0%, 12.5%, 25% and 37.5% (denoted as dia<sub>0</sub>, dia<sub>1</sub>, dia<sub>2</sub>, and dia<sub>3</sub>, respectively) were constructed. On these four co-terminated surfaces, two types of hydrogen-abstraction reactions—one mediated by hydrogen atom and the other by hydroxyl group—as well as the adsorption of active methyl group (CH<sub>3</sub>) were simulated. The results reveal that the presence of terminating oxygen modifies the electronic structure and dipole moment of the diamond surface, thereby affecting the generation of active sites and subsequent diamond growth. While the adsorption energy of hydrogen atom is only slightly influenced by terminating oxygen, the adsorption energy of hydroxyl group decreases

significantly as surface oxygen coverage increases. Furthermore, the energy barriers for both abstraction reactions rise continuously with increasing oxygen coverage on hydrogen-oxygen co-terminated surfaces, indicating that the generation of active sites—whether initiated by hydrogen atom or hydroxyl group—is suppressed. In contrast, the adsorption of  $\text{CH}_3$  is less affected by variations in oxygen coverage: although the adsorption energy of  $\text{CH}_3$  increases slightly with higher oxygen coverage, this weak promotional effect is insufficient to offset the impediment to active-site formation. In summary, the presence of terminating oxygen on diamond surfaces hinders the occurrence of abstraction reactions and the generation of active sites, thereby inhibiting the diamond growth process. Moreover, the degree of inhibition increases with increasing oxygen coverage. Therefore, precise control of surface oxygen coverage is essential for optimizing the oxygen-incorporation process in CVD diamond fabrication.

Keywords: Diamond; Oxygen Termination; Hydrogen Termination; First-Principles

\*Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.: 50605047, 51275358) and the Special Fund for Basic Scientific Research Business Expenses of Central Universities (GrantNo.:20140750)

† Corresponding author. E-mail: jianxgg@tongji.edu.cn

The first author. E-mail: 2330456@tongji.edu.cn