Cr_3C_2(010)表面 C 原子上不同碳氢基团吸附行为及其对 CVD 金刚石形核倾向的影响*

张武 曾丹璐 简小刚†

（同济大学机械工程与机器人学院，上海 201804）

摘 要

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法，研究了CH_3、CH_2、CH和C四种碳氢基团在Cr_3C_2(010)晶面上的吸附行为及其对CVD法制备金刚石涂层形核倾向的影响。Cr_3C_2(010)晶面存在两种具有不同局部配位环境的C原子，两原子的Cr配位数不同，导致两活性位点具有不同的表面化学活性。以两种活性C原子分别对应的位点1和位点2为研究对象，对四种碳氢基团在两类活性位点上的成键特征及吸附结构进行了研究。结果表明：除位点1处的C基团外，CH_3、CH_2、CH和C均可在相应活性位点稳定吸附，四种基团在两位点上的吸附强度存在明显差异，整体上位点1处的吸附能低于位点2处；不同碳氢基团吸附后形成的局部构型和成键类型存在差异，其中CH_3基团吸附后形成的局部结构与金刚石晶体中碳原子的四面体配位特征较为接近，对增强形核过程的金刚石形核倾向的作用较为显著，其他基团吸附后不具有明显sp^3碳结构特征，并可能将sp、sp^2引入碳网格。

关键词：CVD金刚石涂层，第一性原理，碳氢基团，吸附过程

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.

† 通信作者. E-mail: jianxgg@tongji.edu.cn

第一作者. E-mail: zhangwu@tongji.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿

1 引言

化学气相沉积法（CVD）制备的金刚石涂层因其极高的硬度和弹性模量、极低的摩擦系数和热膨胀系数，被视为最理想的刀具涂层材料，被广泛应用于铣刀、钻头等加工刀具和其他表面硬度、耐磨性不足的场景。Cr_2O_3、CrN等铬基材料常作为中间过渡层材料被制备在刀具表层，以降低基底与金刚石涂层的热膨胀系数差异产生的热应力，同时阻挡基底中部分元素对金刚石涂层催石墨化的影响（如硬质合金WC中的Co），提高涂层与基底的结合强度[1-5]。为了提高金刚石涂层的生长速率和质量，常将过渡层法与其他预处理方法结合共同处理基底表面[6]。Cr基材料也常作为掺杂元素被添加到金刚石薄膜中：Cr掺杂金刚石薄膜具有良好的抗氧化性能、摩擦性能[7,8]，Cr掺杂也会影响金刚石薄膜的微观结构[9]，金刚石薄膜中的sp^2含量也会随着掺杂Cr浓度的升高而增加[10,11]。研究表明，以Cr或CrN为中间过渡层的基底，在金刚石涂层沉积的初始形核阶段之前，表面会与气氛中的含碳基团发生渗碳反应而产生以Cr_3C_2为主的碳化层[12,13]，Cr_3C_2分别与过渡层和涂层之间形成机械锁合，控制碳原子在过渡层中的渗透程度能提高这种机械锁合效果[14]，部分研究证明Cr_3C_2的质量会直接影响涂层与基底的附着强度[15]。

目前学术界针对各种材料作为金刚石涂层过渡层的研究仅局限于压痕法、划痕法等试验测试与过程优化[16-19]，对过渡层表面金刚石涂层生长过程以及各层之间的分子作用情况仍缺少理论分析。Kaixuan Gu等人[20]通过第一性原理研究了Cr_3C_2与金刚石界面的成键情况、黏附强度及电荷特性。结果表明，两界面之间同时形成了C-C键和Cr-C键，多种键合使界面黏附能力提高。但是，关于制备金刚石涂层初始阶段的吸附、形核及生长等微观过程机理，Cr_3C_2表面不同区域的属性及其对吸附和形核倾向的影响，目前仍缺乏理论研究。研究表面吸附、形核、生长的微观机理能够加深研究者对过渡层强化理论的全面理解，对后续的工艺参数优化与工艺方法的调整具有指导作用。

本文基于第一性原理的原子尺度模拟法，研究了在传统金刚石化学气相沉积气氛CH_4/H_2下Cr_3C_2(010)晶面C原子位点处各种碳氢基团的吸附过程，并根据成键情况、差分电荷密度图和局部几何构型判断基团吸附结果对金刚石后续形核、生长的影响，从微观角度探究Cr_3C_2(010)晶面上各种碳氢基团的吸附行为对CVD金刚石初始形核阶段的影响，试图解答以下两个问题：其一，Cr_3C_2(010)晶面不同C位点对碳氢基团的吸附能力是否存在差异；其二，不同碳氢基团吸附后的成键构型是否有利于形成金刚石sp^3结构。

录用稿件，非最终出版稿

2 几何建模与计算方法

2.1 基底建模

本文研究的是Cr_3C_2表面的CVD金刚石形核阶段的初始吸附过程，采用Materials Studio软件进行模型建立，建模过程如图1所示。

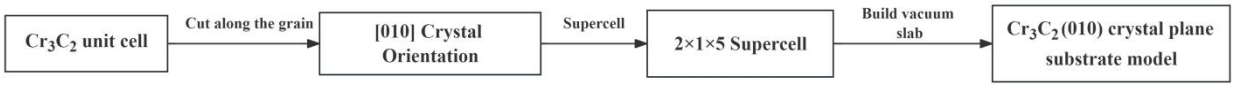


图 1 Cr_3C_2(010)基底建模过程

Fig.1 The process of constructing Cr_3C_2(010) substrate

本文使用参考文献[21]中基于第一性原理的广义梯度近似法GGA所得的Cr_3C_2晶格参数，该方法得到的数据与实验测量数据高度接近。图2为构建的Cr_3C_2晶胞（晶胞模型来源[22]），该晶胞为正交晶系，晶格常数a=5.482 Å，b=2.788 Å，c=11.510 Å。（001）和（010）是Cr_3C_2具有最低表面能的两种晶面，在生长过程中会优先保留下来[23]，其中（010）晶面结构紧凑，能量稳定，且与（001）金刚石晶格失配率较低，便于Cr_3C_2与金刚石界面的第一性研究。沿该晶向建立具有足够多原子层数的超晶胞模型，以获得具有稳定表面能的表面模型，最后在表面添加15Å真空层消除周期性对吸附过程的影响[24,25]，Cr_3C_2(010)超晶胞模型沿XYZ方向尺寸为11.510Å×5.482Å×20.577Å。

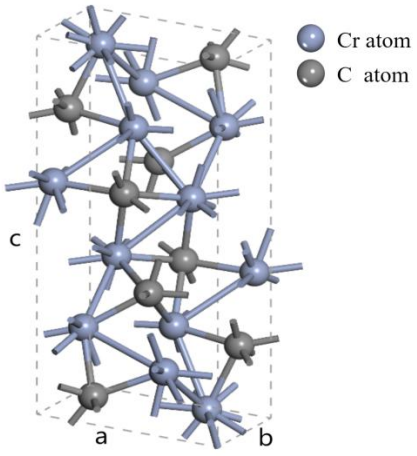


图 2 Cr_3C_2 晶胞模型

Fig.2 The unit cell model of Cr_3C_2

关于Cr_3C_2(010)的表面能层数收敛测试，分别计算了3、5、7、9层原子层的模型表面能，其中基底slab模型具有相同的上下终止表面，不存在非对称偶极，表面能计算公式见式（1）[20]：

录用稿件，非最终出版稿

$$E_{surf}=\frac{E_{slab}-(\frac{N_{slab}}{N_{bulk}})E_{bulk}}{2A} \quad (1)$$

式中E_{surf}表示表面模型的表面能；E_{slab}表示表面模型的总能量；E_{bulk}表示每个晶胞的总能量；N_{slab}表示表面模型的原子总数；N_{bulk}表示每个晶胞中的原子总数；A表示表面模型的表面面积。不同原子层数的表面能计算结果如图3所示，从图中可以看出，Cr_3C_2(010)表面原子层数达到5层时表面能接近收敛，本研究选取5层原子层的Cr_3C_2(010)表面作为研究对象，建立完成的基底模型如图4所示，其中图4(b)中序号①~⑩代表模型表层所有的10个原子，图中未编号原子为次表层原子。

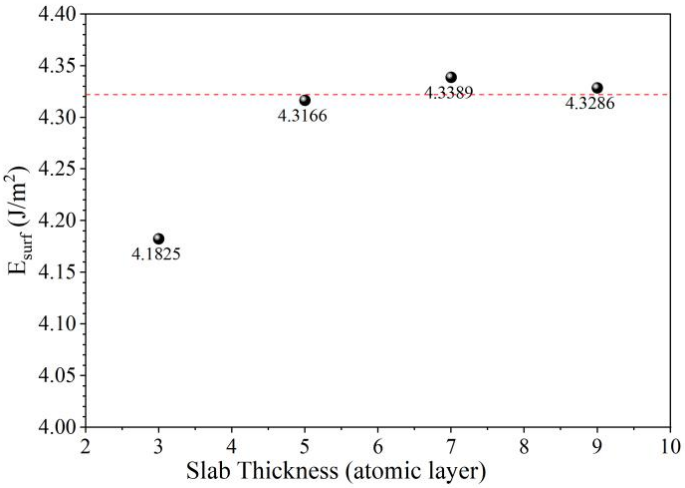


图 3 表面能随原子层数的收敛测试

Fig.3 Convergence test of surface energy with the number of atomic layers

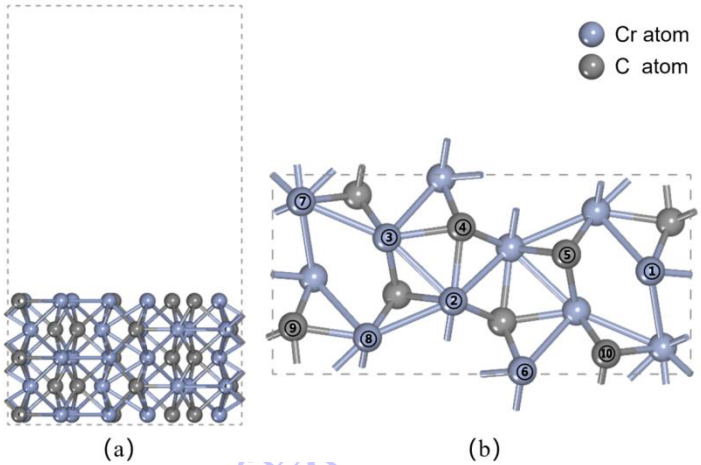


图 4 Cr_3C_2(010)基底模型 (a)正视；(b)俯视

Fig.4 Cr_3C_2(010) substrate model: (a) front view; (b) top view

建立的基底模型每层包含6个Cr原子和4个C原子，其中C原子作为金刚石形核生长的活性位点，能与基团形成较强的C-C共价键，是本文的主要研究对象。为了便于分析，通过各

原子的相对位置和Mulliken电荷命名了图4(b)中标记的10个表层原子，结果如表1所示，表中各原子序号与图4(b)中编号完全一致。其中C3、C4原子的Mulliken电荷及与周围配位Cr原子存在差异，是吸附过程的两种不同研究位点，为了便于描述和分析吸附过程，将C3原子称作吸附位点1，将C4原子称作吸附位点2。本文将对位点1、位点2上不同碳氢基团的吸附过程进行演变计算和性质分析。

表 1 Cr_3C_2(010)表层各原子与吸附位点

Table 1 Surface atoms of Cr3C2(010) and adsorption sites

序号	原子名称	布居电荷/e	位点
①	Cr0	0.48	
②	Cr1	0.37	
③	Cr2	0.22	
④	C3	-0.55	Site 1
⑤	C4	-0.47	Site 2
⑥	Cr0’	0.48	
⑦	Cr1’	0.37	
⑧	Cr2’	0.22	
⑨	C3’	-0.55	
⑩	C4’	-0.47	

2.2 自由基团的电子总能量

使用吸附能理论计算方法分析自由基团与基底表面的作用过程前，首先要对各种碳氢自由基团的电子总能量（electronic total energy，E_{sin}）进行计算。单个基团粒子与整体晶胞的能量计算存在理论差异[25]，在计算基团电子总能量之前，需要建立一个尺寸远大于基团尺寸的非正方体晶格，以消除周期性干扰，然后将基团放在晶格中心，建立好的晶格模型如图5所示。

传统的CVD金刚石沉积气氛CH_4/H_2环境下，CH_4在高温作用下分解出包含C、CH、CH_2、CH_3在内的各种碳氢活性基团，这些基团的几何构型如图6所示。

录用稿件，非最终出版稿

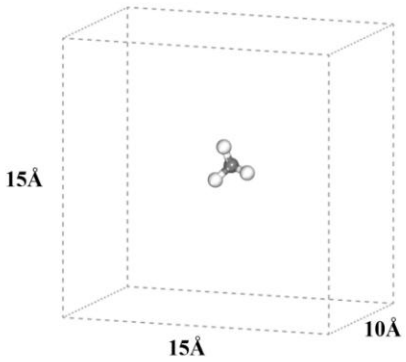


图 5 自由基团晶格模型

Fig.5 The model of free radical lattice

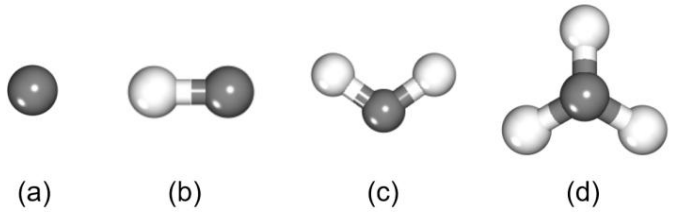


图 6 碳氢基团 (a) C; (b) CH; (c) CH_2; (d) CH_3

Fig.6 Hydrocarbon group: (a) C; (b) CH; (c) CH_2; (d) CH_3

使用Materials Studio软件包DMol³：Energy模块计算碳氢基团的电子总能量，因为自由基团中存在未成对电子，设置计算任务时需要采用自旋非限制（Spin unrestricted），并使用formal spin作为初始自旋态，后续吸附过程计算也采用同样的设置。各基团电子总能量计算结果如表2所示。

表 2 碳氢基团电子总能量（单位：eV）

Table 2 Total electronic energy of the hydrocarbon group (unit: eV)

碳氢基团	CH_3	CH_2	CH	C
E_{sin}	-1082.234	-1064.118	-1046.520	-1029.574

2.3 吸附能

在CVD反应的过程中，自由基团被激发后以一定速度朝基底运动，运动过程速度逐渐减慢直到停止在基底表面，并与基底发生反应后成键，这一运动过程被称为吸附过程，基团的动能被转化为稳定在基底表面的能量，这一能量被称为吸附能[26]。吸附能计算公式如式（2）所示。

$$E_{ad} = -[E_{con} - (E_{slab} + E_{sin})] \tag{2}$$

式（2）中：E_{ad}表示基底对基团的吸附能，为正值，吸附越强，E_{ad}越大；E_{slab}表示基底模型总能量；E_{sin}表示基团电子总能量；E_{con}表示吸附完成后基团与基底的弛豫模型总能量[27]。

录用稿件，非最终出版稿

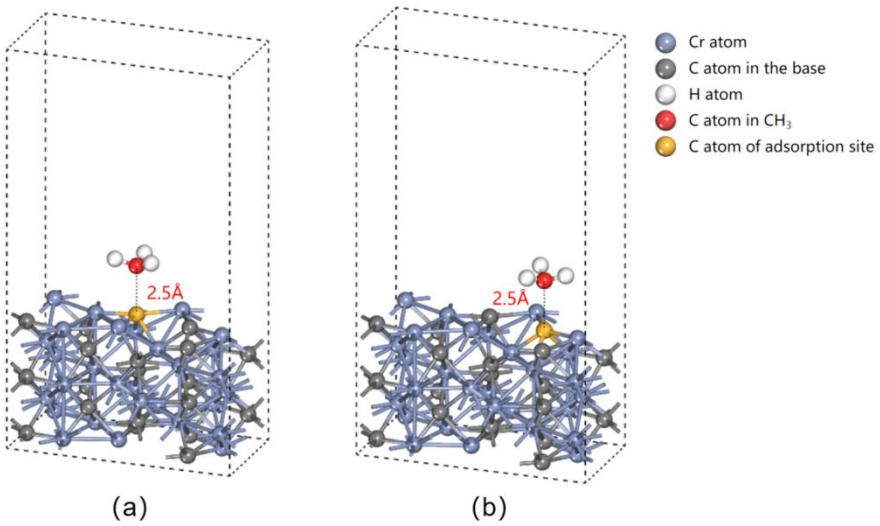


图 7 CH_3 基团与 Cr_3C_2 基底总模型（吸附前） (a) 位点 1；(b) 位点 2

Fig.7 Total model of CH_3 group with Cr_3C_2 substrate (before adsorption): (a) Site 1; (b) Site 2

为模拟基团从自由态吸附到基底表面的过程，需要将基团放置在离基底足够远的位置，避免碳氢基团与基底预成键及分子作用力的干扰，模拟基团的自由吸附过程。研究模型将自由基团分别放置在本文主要研究对象——位点C原子的正上方，放置后的基团C原子与基底C原子相距2.5Å，随着模型充分弛豫最终获得稳定的吸附结构。CH_3吸附前的初始模型如图7所示。

2.4 计算方法

本文基于密度泛函理论，采用Materials Studio软件的DMol3模块进行几何结构优化，并计算了Mulliken电荷和电荷密度差。所有计算均在广义梯度近似（GGA）-PBE泛函框架下进行，使用带有极化函数的双数值基组（DNP）[28]。为准确描述长程相互作用，采用了基于TS方法的DFT-D色散校正，并对原子进行全电子处理。计算设置如下：SCF自洽场收敛阈值为1×10^{-6} Ha，采用Fermi-Dirac函数描述电子占据，电子占据展宽（smearing）设置为0.028Ha；利用Monkhorst-Pack方法生成2×5×1的K点网格对布里渊区进行采样；设置全局轨道截断半径为4.8 Å。几何优化的收敛标准为：原子能量变化小于1×10^{-5} Ha，原子所受最大作用力小于2×10^{-3} Ha/Å，原子最大位移小于5×10^{-3} Å。

3 计算结果与分析

3.1 不同位点吸附能差异分析

录用稿件，非最终出版稿

经过弛豫计算后，得到基底、吸附模型的弛豫模型和能量，并根据式（2）得到不同位点处各种碳氢基团的吸附能，吸附能计算结果见表3和表4。由于本文采用正吸附能定义，因此E_{ad}数值越大，表示吸附释放能越大，吸附越稳定。

表 3 位点 1 处碳氢基团的吸附能（单位：eV）

Table 3 Adsorption energy of the hydrocarbon group at site 1 (unit: eV)

碳氢基团	E_{slab}	E_{sin}	E_{con}	E_{ad}
CH_3	-872971.589	-1082.234	-874056.624	2.801
CH_2		-1064.118	-874040.393	4.686
CH		-1046.520	-874023.980	5.870
C*		-1029.574	-874006.549	5.386*

“*”表示该基团未成功吸附在活性位点上。

表 4 位点 2 处碳氢基团的吸附能（单位：eV）

Table 4 Adsorption energy of the hydrocarbon group at site 2 (unit: eV)

碳氢基团	E_{slab}	E_{sin}	E_{con}	E_{ad}
CH_3	-872971.589	-1082.234	-874057.136	3.314
CH_2		-1064.118	-874040.826	5.118
CH		-1046.520	-874023.847	5.737
C		-1029.574	-874007.130	5.967

分析表3和表4可知，除了位点1处的C基团外，在两位点处所有基团均能实现稳定吸附在位点的C原子上，两位点处吸附强度整体表现为CH_3最弱，CH、C较强，CH_2居中；不同位点下CH与C的相对吸附强弱存在差异。其中，CH_3基团吸附能力明显弱于其他三种碳氢基团，这是因为CH_3基团的C原子只有一个未成对电子，吸附过程中，基团中的C原子仅与吸附位点处C原子发生化学反应形成σ型C-C单键，吸附后与基底Cr原子未观察到化学成键，可能存在非化学键的弱相互作用。CH_2基团与CH、C基团的吸附能也有一定差距，是因为CH_2也未与表层的Cr原子反应成键。C基团未吸附在位点1上，而是与周围的Cr原子成键，由于Cr-C键能明显低于C-C键，因此其吸附能较CH基团更低。关于各基团的具体成键情况与电荷转移情况将在后文的布居分析与差分电荷分析中进行论证。

比较两位点处各碳氢基团吸附能（见图8）可知，除了位点1处CH基团的吸附能比位点2处略高0.133eV外，其他吸附基团在位点1的吸附能都明显低于位点2：CH_3在位点1吸附能比位点2处低0.513eV；CH_2在位点1吸附能比位点2处低0.432eV；由于C基团在位点1处没有与C原子形成C-C键，C在位点1处吸附能比位点2处低0.581eV，吸附能仅为位点2处的90.26%。

录用稿件，非最终出版稿

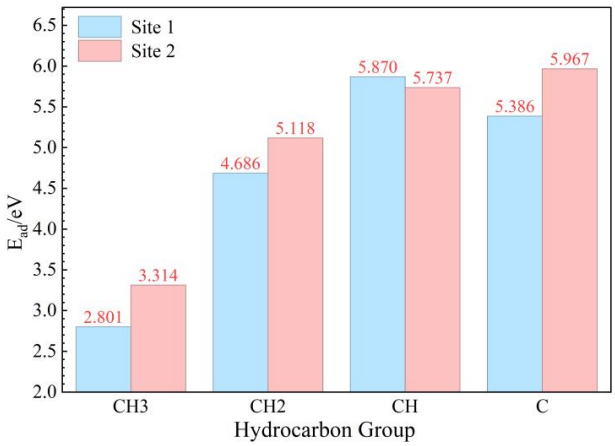


图 8 两位点处不同碳氢基团吸附能对比

Fig.8 Comparison of adsorption energies between different hydrocarbon groups at two sites

为分析两位点处碳氢基团吸附能差异性的原因，用Materials Studio软件的DMol3：Energy模块对弛豫后的Cr3C2(010)基底模型表面的Electron density和Electrostatics两项特性进行计算，得到基底表面静电势（Electrostatic Potential, ESP）等值面图如图9所示。Cr3C2(010)表面主要呈现亲电性质，对带负电粒子具有静电吸附作用，图中红色区域表示以Cr原子核为中心的强正电势面，对正电荷排斥力较强，蓝色区域表示以C原子核为中心的弱正电势面，C原子由于外层电子云密度较高，表面正电势较低，因此Cr原子的静电吸附能力高于C原子。静电势等值面的数值可以反映分子团簇不同区域的亲电、亲核属性，静电势的结构和取向可反映团簇的电子云分布和原子轨道方向[29]。从图中位点1和位点2处的静电势等值面形状可以看出，由于周围配位的金属Cr原子的影响，两C原子位点处静电势面的法方向不同，局部电子结构存在一定差异，因此，对相同初始状态的碳氢基团，两位点的吸附能力存在差异。

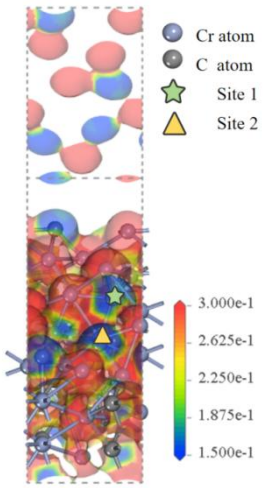


图 9 Cr_3C_2(010)表面静电势（Electrostatic Potential, ESP）等值面图

Fig.9 Contour map of the electrostatic potential (ESP) on the Cr_3C_2(010) surface

3.2 布居分析与差分电荷密度图

3.2.1 布居分析

为了分析基团与基底原子间的电荷分布与成键情况，使用Mulliken法对吸附后各模型的原子电荷分布居数和化学键重叠布居数进行分析。化学键重叠布居数描述原子之间的重叠程度[30]，正值表示共价键，重叠布居数值越大，共价键越强，键越稳定，反之键越弱，越容易断裂。通过分析不同基团与Cr_3C_2(010)基底之间的原子布居数与重叠布居数，从而判断不同基团与基底的键合强度与键合类型。根据模型中Cr、C、H原子间的键长区间，将重叠布居计算的最大键长设为2.3Å（Cr-C键一般共价键长约为1.8~2.2Å）。位点1、位点2处的布居分析结果分别见表5、表6。表5、表6中C3、C4、Cr0、Cr1、Cr2等原子的相对位置可根据图4(b)和表1查看。

表 5 稳定吸附后位点 1 处各原子的布居电荷与重叠布居数

Table 5 The Mulliken population charges and overlap populations at site 1 after stable adsorption

碳氢基团	成键	原子	布居电荷/e	重叠布居数	键长/Å
CH_3	——	$C(CH_3)$	-0.70	——	——
	C-C3	C3	-0.48	0.82	1.53
CH_2	——	$C(CH_2)$	-0.75	——	——
	C-C3	C3	-0.47	1.03	1.44
CH	——	C(CH)	-0.62	——	——
	C-C3	C3	-0.47	1.22	1.39
	C-Cr1	Cr1	0.55	0.21	2.05
	C-Cr2	Cr2	0.42	0.16	2.09
C	——	C(C)	-0.46	——	——
	C-Cr1	Cr1	0.56	0.53	1.92
	C-Cr2	Cr2	0.40	0.52	1.98
	C-Cr2’	Cr2’	0.37	0.65	1.87

表 6 稳定吸附后位点 2 处各原子的布居电荷与重叠布居数

Table 6 The Mulliken population charges and overlap populations at site 2 after stable adsorption

碳氢基团	成键	原子	布居电荷/e	重叠布居数	键长/Å
CH_3	——	$C(CH_3)$	-0.67	——	——
	C-C4	C4	-0.41	0.87	1.50
CH_2	——	$C(CH_2)$	-0.65	——	——
	C-C4	C4	-0.41	1.11	1.42
CH	——	C(CH)	-0.49	——	——
	C-C4	C4	-0.45	1.42	1.35
	C-Cr0	Cr0	0.62	0.32	2.04
C	——	C(C)	-0.33	——	——
	C-C4	C4	-0.42	1.54	1.31
	C-Cr0	Cr0	0.44	0.65	1.90

录用稿件，非最终出版稿

在位点1处，CH_3与CH_2基团吸附后只和位点处的C原子形成C-C共价键，其中CH_3与位点C3原子的共价键长为1.53Å，与理想金刚石的键长1.54Å接近，共价键性质为σ型碳碳单键；CH_2与位点C3原子的共价键长为1.44Å，与石墨层内键长1.42Å接近，共价键性质为σ键与π电子离域混合键。CH基团吸附后与位点C3原子形成共价键，键长1.39Å，介于石墨键长与C=C双键之间，同时与周围的Cr1、Cr2原子形成金属性共价键，Cr-C键强度明显弱于C-C键，键长接近Cr_3C_2晶体内Cr-C键平均值2.01Å。C基团吸附后与Cr1、Cr2和Cr2’形成金属性共价键，Cr-C键长较Cr_3C_2晶体内键长更短，键强更大，可能是配位Cr原子的几何位置导致吸附后分子结构更加致密。

在位点2处，所有基团均与位点C4原子形成共价键，且随着基团中H原子的减少，基团中C原子Mulliken电荷数减少，C-C键的强度逐渐增加，吸附能增大。其中，CH_3、CH_2基团不与Cr原子形成共价键，CH_3与位点C4原子的共价键长为1.50Å，比理想金刚石键长略短，键级更高，共价键中可能存在π电子；CH_2与位点C4原子的共价键长为1.42Å，与石墨键长一致，键合性质为σ键与π电子离域混合键。CH、C吸附后C-C键级分别为1.42、1.54，属于强相互作用，CH与位点C4原子的共价键长为1.35Å，C与位点C4原子的共价键长为1.31Å，都接近强共价键C=C双键的键长；此外，CH、C基团都与Cr0原子形成金属性共价键：CH与Cr0键长为2.04Å，与Cr_3C_2晶体内Cr-C平均键长2.05Å近似，C与Cr0间键长为1.90Å，键长更短，键级更高。

3.2.2 差分电荷密度图

为研究吸附后各基团与基底原子之间的电荷转移情况和成键方式，现计算了各吸附后模型的差分电荷密度（Electron Density Difference，EDD），计算所用模型是几何优化完成后的基团/基底总模型，晶格参数、原子坐标与吸附模型完全一致。吸附结构的差分电荷密度计算方法见公式（3）。

$$\Delta\rho = \rho_{con} - \rho_{slab} - \rho_{sin} \tag{3}$$

式中各变量单位均为e/Å^3，$\Delta\rho$代表差分电荷密度，ρ_{con}代表吸附基团+基底——吸附模型的电荷密度，ρ_{slab}代表基底模型的电荷密度，ρ_{sin}代表吸附基团的电荷密度。在吸附模型中，$\Delta\rho$可以描述分子模型从基态转换为吸附态后的电荷转移情况，$\Delta\rho$的正/负表示该区域得到/失去电荷，而$\Delta\rho$的大小表示该区域的电荷聚集程度，$\Delta\rho$值越大，电荷聚集程度越高。

录用稿件，非最终出版稿

图10、图11分别为位点1和位点2处吸附模型的差分电荷密度平面图。从差分电荷密度平面图能够清晰地看到吸附后电荷转移情况，图中蓝色区域表示电荷失去$\Delta\rho<0$，黄绿色区域表示无明显电荷转移$\Delta\rho\approx0$，红色区域表示电荷集中$\Delta\rho>0$。

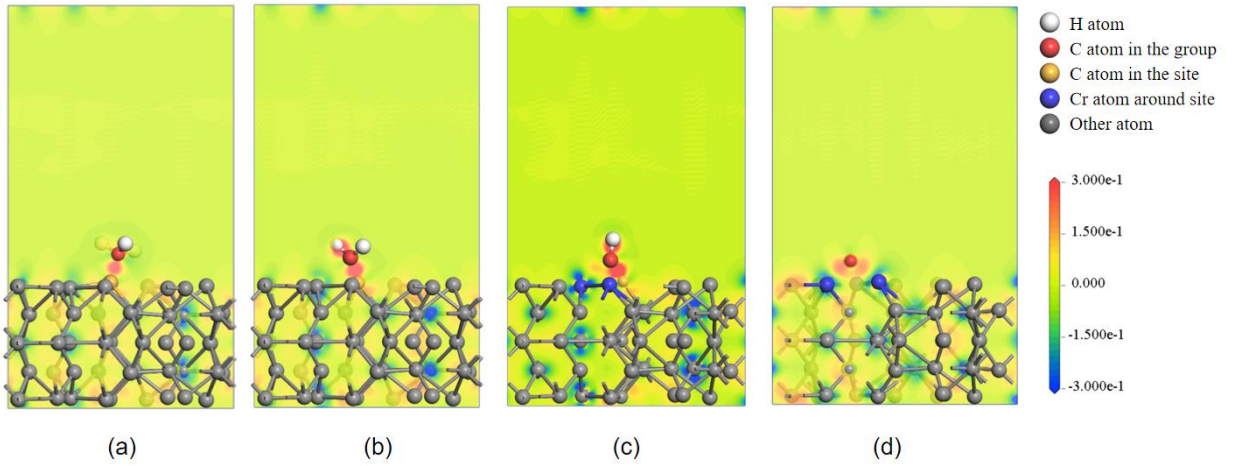


图 10 位点 1 处各吸附模型的 EDD 图 (a) CH_3; (b) CH_2; (c) CH; (d) C

Fig.10 EDD diagrams of each adsorption model at site 1: (a) CH_3; (b) CH_2; (c) CH; (d) C

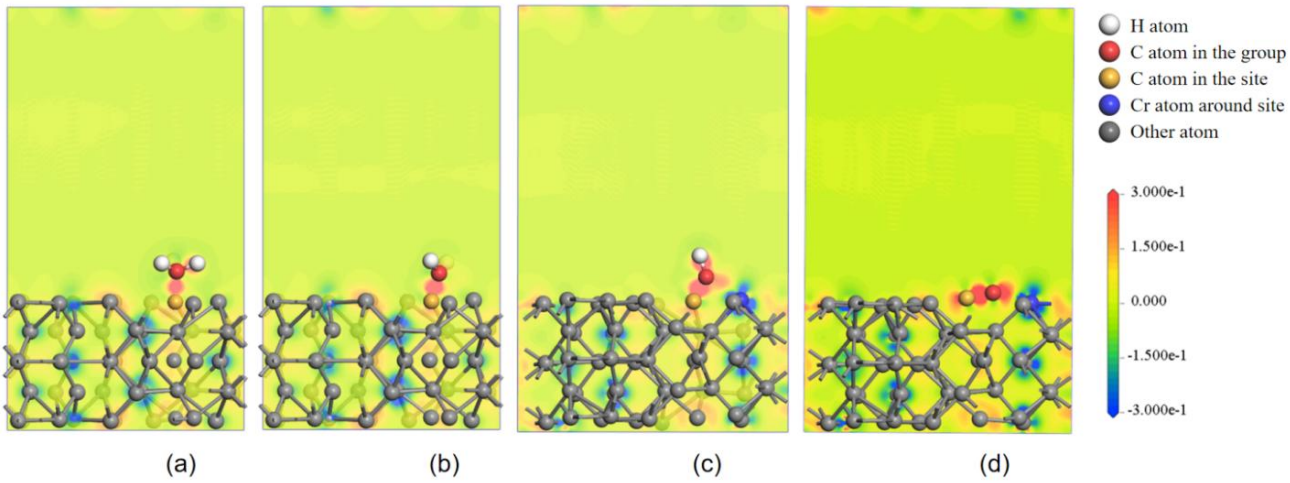


图 11 位点 2 处各吸附模型 EDD 图 (a) CH_3; (b) CH_2; (c) CH; (d) C

Fig.11 EDD diagrams of each adsorption model at site 2: (a) CH_3; (b) CH_2; (c) CH; (d) C

从图10、图11中可以看出，吸附后各基团与基底原子间集中了大量电荷，形成了化学共价键。仔细观察差分电荷密度图可以发现，吸附基团C原子与位点C原子间电荷对称分布在两原子之间，中心电荷密度较高，两端电荷密度低，这是非极性共价键C-C的特点。与之相比，在形成了Cr-C键的模型中，如图10(c)、(d)和图11(c)、(d)中，Cr-C间的电荷分布不符合对称中心分布的规律，电荷主要聚集偏向C原子附近，而Cr附近因失去电荷而呈正电（图中蓝色区域），这也验证了金属性极性共价键Cr-C键的存在。因此，分析差分电荷密度图后可以确定，CH_3、CH_2基团与位点C原子形成了非极性的C-C共价键；CH基团与位点C原

录用稿件，非最终出版稿

子形成了非极性共价键，同时与周围的Cr原子形成了较弱的极性Cr-C共价键；C基团在位点1处与位点C原子周围的多个Cr原子形成极性Cr-C共价键，在位点2处与位点C原子形成非极性C-C键，同时也与基底的Cr原子形成极性Cr-C共价键。

3.3 几何优化后的吸附构型分析

吸附过程完成后，各基团在两位点处呈现各种不同的键合与构型，图12、图13分别为位点1、位点2处各碳氢基团吸附后按照布居分析、差分电荷密度分析的键合模型。为了分析各碳氢基团在Cr_3C_2(010)表面的两C活性位点处吸附结果对CVD金刚石后续形核倾向的影响，本节将图12、图13两位点上不同碳氢基团键合模型的键长、键角、C原子的杂化类型以及基团形核后的局部几何构型进行汇总分析。汇总结果如表7所示。

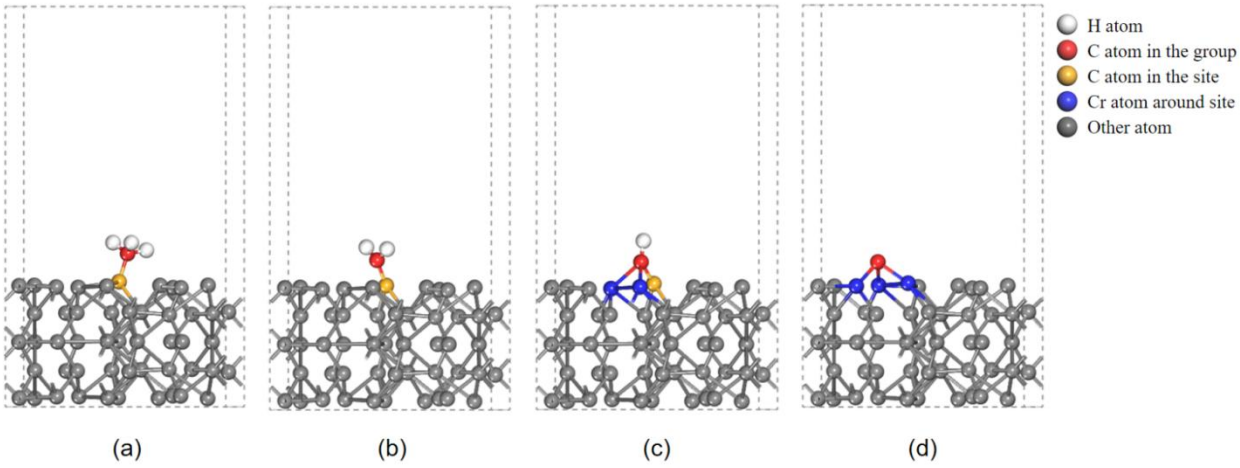


图 12 位点 1 处各基团稳定吸附后键合模型 (a) CH_3; (b) CH_2; (c) CH; (d) C

Fig.12 Bonding models after stable adsorption of each group at site 1: (a) CH3; (b) CH2; (c) CH; (d) C

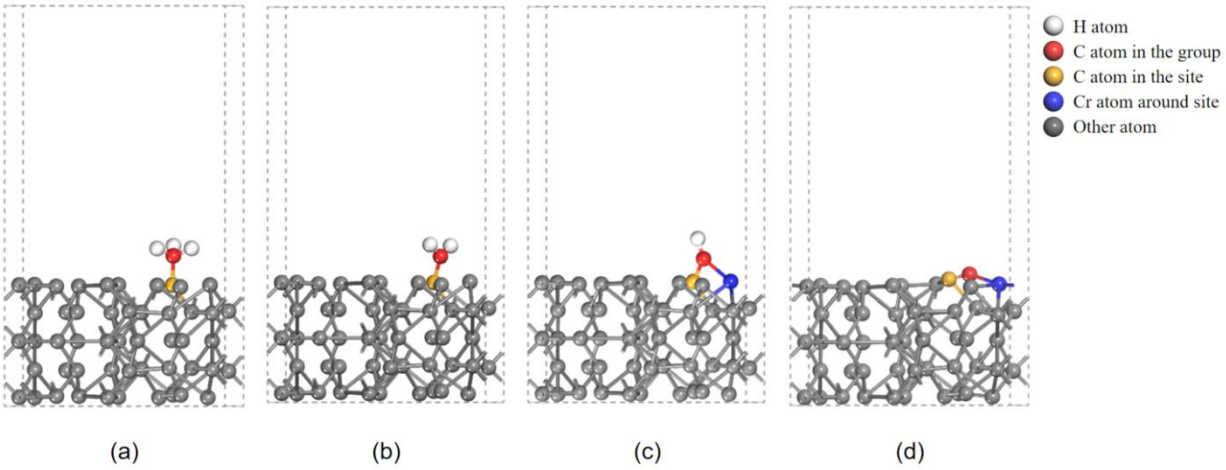


图 13 位点 2 处各基团稳定吸附后键合模型 (a) CH_3; (b) CH_2; (c) CH; (d) C

Fig.13 Bonding models after stable adsorption of each group at site 2: (a) CH3; (b) CH2; (c) CH; (d) C

表 7 不同位点处各基团的成键情况与几何构型

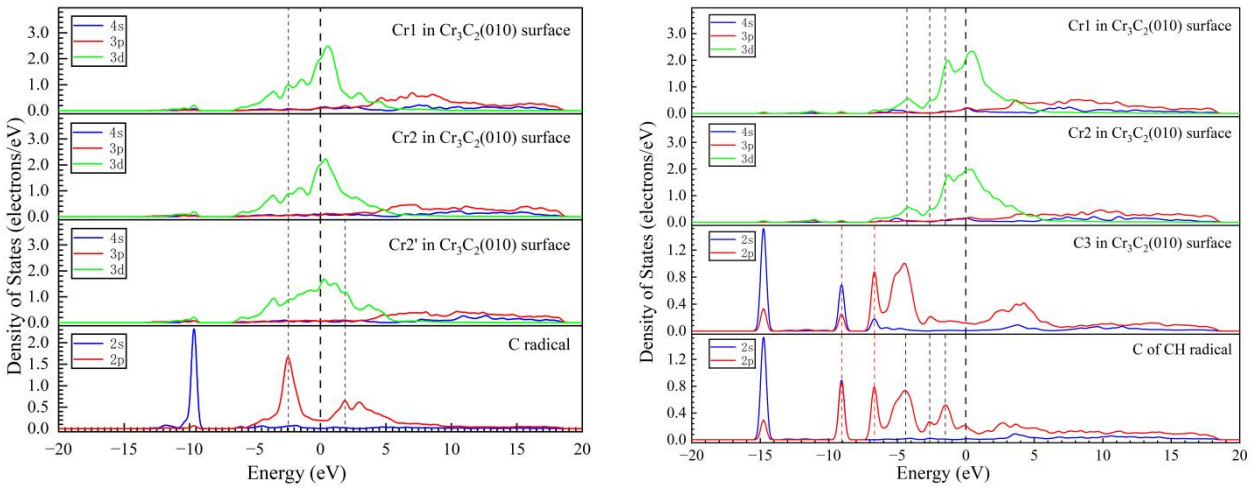
Table 7 Bonding state and geometric configuration of each group at different sites

位点	碳氢基团	C-C 键长/Å	C-C键特征	C原成键数	平均键角/°	杂化	几何构型
1	CH_3	1.53	单键	4	109.3	sp^3	正四面体
	CH_2	1.44	π电子离域	3	118.2	sp^2	平面三角形
	CH	1.39	多重键（部分双键）	4	105.4	sp^2+sp^3	四面体
	C	——	——	3	86.1	sp^2+sp^3	三角锥形
2	CH_3	1.50	单键（可能存在π电子）	4	109.4	sp^3	正四面体
	CH_2	1.42	π电子离域	3	118.7	sp^2	平面三角形
	CH	1.35	强相互作用（接近双键）	3	119.8	sp^2	平面三角形
	C	1.31	强相互作用（接近双键）	2	153.4	$sp+sp^2$	近线性形

CH_3基团在基底表面两活性位点处均形成一个键长接近理想金刚石的σ型C-C单键，呈正四面体形状，键角接近理想金刚石键角，为sp^3杂化，是对金刚石形核有利的促进基团。CH_2基团在两个活性位点处均形成较单键短、键长接近石墨的C-C键，可能引起界面无定形碳的产生，不利于金刚石形核。注意到，在位点1处，CH、C基团吸附后呈与正四面体相似的四面体、三角锥形构型，不会产生石墨、无定形碳等杂质，且引起的晶格畸变较小，尤其是CH基团，其平均键角为105.4°。而位点2处CH、C基团与Cr形成金属性极性共价键后，键长与平均键角均与理想金刚石相差较大，形核过程会导致金刚石晶格发生明显畸变，不利于金刚石形核生长。

位点1和位点2处CH、C基团虽然具有sp^3、sp^2或sp杂化的几何构型，但是由于受金属Cr原子的影响，键长键角相对理想杂化情况都发生了变化。为了进一步确认C、CH基团吸附后的杂化类型，对位点1和位点2处吸附后基团C原子及基底成键各原子的部分态密度（Partial Density Of State，PDOS）进行了计算，如图14、图15所示。

录用稿件，非最终出版稿

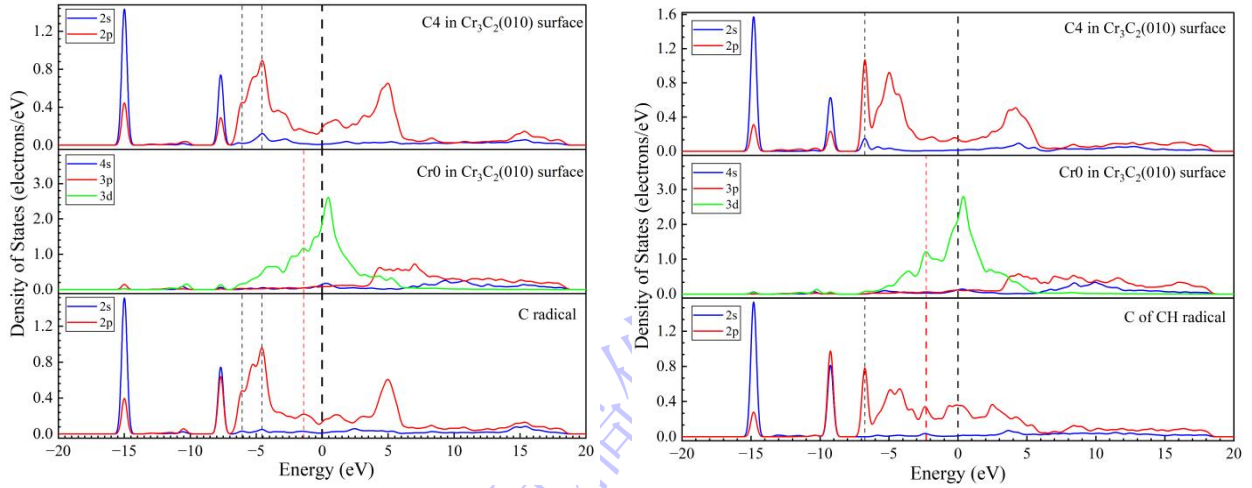


(a) (b)

图 14 不同基团在位点 1 处各成键原子的 PDOS 图 (a) C；(b) CH

在位点1处，从图14(a)可知，PDOS结果显示，C-2s轨道主要局域于−9.3 eV处，而C-2p轨道在−2.5 eV及费米能级附近占据主要态密度，并与Cr-3d轨道产生明显重叠，表明C–Cr键主要由C-2p轨道与Cr-3d轨道杂化贡献。由于金属表面的电子耦合作用，C-2s轨道参与程度较低，吸附C仅与3个Cr原子配位，其电子结构不同于典型的4配位sp^3碳，吸附后C原子呈现出以sp^2杂化为主并具有一定sp^3畸变特征的3配位成键模式；从图14(b)可知，CH基团吸附后，C原子的2p轨道与表面C3原子的2p轨道在−9至−3 eV范围内表现出明显重叠，表明二者之间发生强烈轨道杂化并形成共价C–C键，在费米能级附近，C-2p的态密度不为0并且与Cr-3d态发生重叠，说明2p轨道仍保留π型分布，π态受Cr–C轨道相互作用呈现离域π特征，结合C的4配位四面体结构，可以认为其包含sp^2、sp^3混合杂化特征。

Fig.14 PDOS of bonded atoms at site 1 for different groups: (a) C; (b) CH



(a) (b)

图 15 不同基团在位点 2 处各成键原子的 PDOS 图 (a) C；(b) CH

Fig.15 PDOS of bonded atoms at site 2 for different groups: (a) C; (b) CH

相比之下，在位点2处，由图15(a)可见，吸附C原子的2s与2p轨道在成键能区存在明显重叠，表明其发生了轨道杂化。进一步观察发现，吸附C的2p态在−8.3～−2.3 eV范围内与表面C4原子的2p态具有明显重叠，说明二者之间存在较强的C 2p－C 2p轨道耦合并形成C－C共价键，同时吸附C-2p轨道在费米能级附近与Cr0-3d轨道存在重叠，表明C－Cr之间存在明显的电子相互作用[31-34]。由于该C原子呈二配位结构且键角接近线性，其杂化状态表现出一定sp杂化倾向，但受Cr－C相互作用影响，可能存在部分sp^2杂化特征。从图15(b)中可见，CH吸附在位点2处后，2s轨道与2p轨道存在明显重叠，且2p轨道在-6.74eV和-9.24eV处与表面C4原子2p轨道发生重叠，且2p在费米能级附近存在一定态密度与Cr原子的3d轨道发生耦合作用，说明一定2p未完全参与杂化，与sp^2杂化的特征相符，结合其平面三角形的局部构型，推测位点2处CH吸附后呈sp^2杂化特征。

各基团吸附在Cr_3C_2（010）的C原子上后呈现的形态与特征体现了初始吸附阶段的形核倾向。吸附后，CH_3近似sp^3杂化，具有增强金刚石形核倾向作用；CH_2近似sp^2杂化，表现出较强的平面sp^2局部成键倾向，可能不利于连续四面体sp^3网络的形成；CH与C基团在不同位点处构型存在差异：在位点1处，CH与C吸附后具有sp^2、sp^3混合杂化特征，能够一定程度上提高金刚石形核概率，但也会引起金刚石晶格畸变；而在位点2处，CH和C吸附后，CH具有sp^2杂化特征，C具有sp^2、sp混合杂化特征，不具有sp^3碳特征，若该局部构型继续并入后续碳网络，可能偏离理想金刚石sp^3几何结构。

本研究方法侧重于形核阶段Cr_3C_2(010)表面C原子位点的初始吸附过程分析，未对Cr原子位点、多基团耦合吸附以及后续脱氢和二次吸附反应进行研究计算，无法完整解释Cr_3C_2(010)上所有位点处吸附的各碳氢基团对金刚石形核倾向的影响，未来可在此基础上对上述研究方向深入探究。

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法，建立了Cr_3C_2(010)基底模型，选取CVD金刚石的CH_4/H_2体系中的4种碳氢基团：C、CH、CH_2、CH_3，计算了各基团在基底表面不同C原子位点处的吸附演变过程，对基团吸附能、局部几何构型、PDOS等特征进行了分析，得到以下结论：

录用稿件，非最终出版稿

（1）除了位点1处的C基团，各基团均稳定吸附在C活性位点上，两位点处吸附强度整体表现为CH_3最弱，CH、C较强，CH_2居中。碳氢基团在位点1处的吸附能整体低于位点2处的吸附能，两位点处的局部电子结构不同，吸附能力存在差距。

（2）通过分析不同碳氢基团吸附后局部成键构型的Mulliken电荷与差分电荷密度图，得到吸附后碳氢基团的成键情况：CH_3、CH_2在不同位点吸附后具有相似的成键情况，而CH、C基团在不同位点吸附后成键情况存在明显差异。CH_3吸附后形成了C-C键，键长接近理想金刚石键长；CH_2吸附后形成了C-C键，键长接近层内石墨键长；CH在位点1处形成了C-C键（部分双键），同时形成了2个Cr-C键，而在位点2处形成了C=C键，同时形成了1个Cr-C键；C在位点1处形成了3个Cr-C键，而在位点2处形成了C=C键，同时形成了一个Cr-C键。

（3）分析键合模型局部几何构型以及部分基团的PDOS图后可知，吸附的各碳氢基团的几何构型存在差异，基团中C原子的杂化情况也各不相同，对吸附初期的形核倾向具有不同影响：CH_3基团吸附后C原子与金刚石的几何构型和杂化情况最为接近，金刚石形核倾向相对显著，其他三种基团吸附后不具有明显金刚石结构特征，形核倾向不显著。

录用稿件，非最终出版稿

5 参考文献

[1] Chou C-C, Lee J-W, Chen Y-I 2008 *Surf. Coat. Technol*. 203 704

[2] Qiu W Q, Dasari A, Mai Y-W 2011 *Surf. Coat. Technol*. 206 224

[3] Li X, Chen J, Ye J, et al. 2018 *Diamond Relat. Mater*. 81 176

[4] Liu Z, Chen L, Li C, et al. 2010 *J. Mater. Sci. Technol.* 26 991

[5] Polini R, Barletta M, Cristofanilli G 2010 *Thin Solid Films* 519 1629

[6] Polini R, Barletta M 2008 *Diamond Relat. Mater*. 17 325

[7] Zhang X-L, Sun Y-H, Meng Q-N, et al. 2021 Coatings 11 162

[8] Zhairabany H, Khaksar H, Vanags E, et al. 2026 Crystals 16 52

[9] Ding J-C, Zhuang W-J, Wang Q-Y, et al. 2026 Nanomaterials 16 150

[10] Dovydaitis V, Marcinauskas L, Ayala P, et al. 2021 Vacuum 191 110351

[11] Dovydaitis V, Milieska M, Chimborazo J, et al. 2025 Processes 13 1098

[12] Glozman O, Hoffman A 1997 *Diamond Relat. Mater*. 6 1847

[13] Ye F, Mohammadtaheri M, Li Y, et al. 2018 *Surf. Coat. Technol*. 340 190

[14] Lyu F, Li X, Chen C, et al. 2020 *Appl. Surf. Sci.* 528 146916

[15] Xiao X, Sheldon B W, Konca E, et al. 2009 *Diamond Relat. Mater*. 18 1114

[16] Manaud J P, Poulon A, Gomez S, et al. 2007 *Surf. Coat. Technol*. 202 222

[17] Lu P, Gomez H, Xiao X, et al. 2013 *Surf. Coat. Technol*. 215 272

[18] Xu Z, Lev L, Lukitsch M, et al. 2007 *Diamond Relat. Mater*. 16 461

[19] Buijnsters J G, Shankar P, Van Enckevort W J P, et al. 2004 *Diamond Relat. Mater*. 13 848

[20] Gu K, Pang M, Zhan Y 2019 *J. Alloys Compd*. 770 82

[21] Jiang C 2008 *Appl. Phys. Lett*. 92 041909

[22] Materials Project Cr_3C_2 (mp-20937), PÅa (62) from Materials Project database. http://legacy.materialsproject.org/materials/mp-20937 [2024-4-25]

[23] Liu C, Li J H, Yao F P, et al. 2022 Manuf. Technol. Mach. Tool (10) 169 (in Chinese) [刘琛, 李金华, 姚芳萍, 等. 2022 制造技术与机床 (10) 169]

[24] Jian X G, Yang P K, Huang X, et al. 2020 *J. Synth. Cryst*. 49 592 (in Chinese) [简小刚，杨培康，黄新，等. 2020 人工晶体学报 49 592]

录用稿件，非最终出版稿

[25] Jian X G, Gan Y H 2018 *J. Synth. Cryst*. 47 680 (in Chinese) [简小刚，甘熠华. 2018 人工晶体学报 47 680]

[26] Liu X J, Wei H, Ren Y, et al. 2014 *J. Mater. Eng. 46* (in Chinese) [刘学杰，魏怀，任元，等. 2014 材料工程 46]

[27] Ma Y, Jin H, Dai Y, et al. 2010 *Appl. Surf. Sci*. 256 4136

[28] Jian X G, Peng X Y, Yang T, et al. 2022 *J. Synth. Cryst*. 51 933 (in Chinese) [简小刚，彭薪颖，杨天，等. 2022 人工晶体学报 51 933]

[29] Han Y, Liu J L, Jian X G 2026 *Acta Phys. Sin*. 75 140801 (in Chinese) [韩杨，刘嘉乐，简小刚. 2026 物理学报 75 140801]

[30] Pan J W, Li C, Zhao Y F, et al. 2015 *Chem. Phys. Lett*. 628 43

[31] Song Y, Tang J, Zhao X, et al. 2025 J. Mater. Sci. 60 24624–24641

[32] Ma R, Sun J J, Li W N, Li L, Li M, Huang H 2026 Copper Eng. 3 86–94 (in Chinese) [马睿，孙静静，李文娜，李林，李梦，黄海 2026 铜业工程 3 86–94]

[33] Marshall P V, Thiel S D, Cote E E, Hrubiak R, Whitaker M L, Meng Y, Walsh J P S 2024 ACS Mater. Au 4 393–402

[34] García-Romeral N, Morales-García Á, Viñes F, Moreira I de P R, Illas F 2023 Phys. Chem. Chem. Phys. 25 31153–31164

录用稿件，非最终出版稿

Adsorption Behavior of Different Hydrocarbon Groups on Carbon Atoms of the Cr3C2(010) Surface and Its Influence on the Nucleation Tendency of CVD Diamond*

Zhang Wu, Zeng Danlu, Jian Xiaogang†

(School of Mechanical Engineering,

Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China)

Abstract

Cr-based materials are commonly used as interlayers for CVD diamond coatings due to their favorable thermal expansion coefficient and strong carbon affinity. Currently, research on the preparation of CVD diamond with the interlayer method remains largely confined to the experimental level, with insufficient investigation into the microscopic processes such as adsorption, nucleation, and growth of CVD diamond on the interlayer. Exploring these microscopic processes can enhance the understanding of how the interlayer method improves coating adhesion quality and provide guidance for optimizing the CVD diamond fabrication process. As a stable carbide of chromium at high temperatures, Cr_3C_2 has been observed on the surface of Cr-based interlayers during the initial nucleation stage of CVD diamond growth. In this study, first-principles calculations based on density functional theory (DFT) were performed using Materials Studio software to construct a model of Cr_3C_2 (010) simulating the interlayer surface. The adsorption processes of various hydrocarbon groups (CH_3, CH_2, CH, and C) on two different carbon atom sites of the Cr_3C_2 (010) surface were simulated. The Mulliken population analysis was employed to calculate the bond populations and bonding strengths between the adsorbed groups and the substrate atoms. Charge transfer before and after adsorption was analyzed using differential charge density maps. The hybridization characteristics of carbon atoms in the adsorbed hydrocarbon groups were examined by combining local geometric configurations and projected density of states (PDOS) diagrams. The results indicate that, except for the C group at site 1, all hydrocarbon groups successfully adsorb onto the active carbon sites of the Cr_3C_2 (010) surface. The adsorption strengths at the two sites generally follow the trend: CH_3 is the weakest, CH and C are stronger, and CH_2 is intermediate. The relative strengths of CH and C vary depending on the site. The adsorption energies of hydrocarbon groups are generally lower at site 1 than at site 2. CH_3 and CH_2 form only C–C bonds after adsorption, whereas CH and C can form both C–C and C–Cr bonds, which partially explains their higher

录用稿件，非最终出版稿

adsorption energies. After adsorption, the geometric configurations of the adsorbed groups differ significantly. Only CH_3 exhibits a bond length close to the ideal diamond bond length, adopting a tetrahedral configuration with a tendency toward sp^3 diamond nucleation. The other groups show no significant tendency for sp^3 diamond nucleation and may even promote sp or sp^2 carbon structures, leading to lattice distortion in diamond.

Keywords: CVD diamond coating; First-principles; Hydrocarbon Groups, Adsorption Process

*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 (Grant No.:20140750)

# These authors contributed equally.

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

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

录用稿件，非最终出版稿