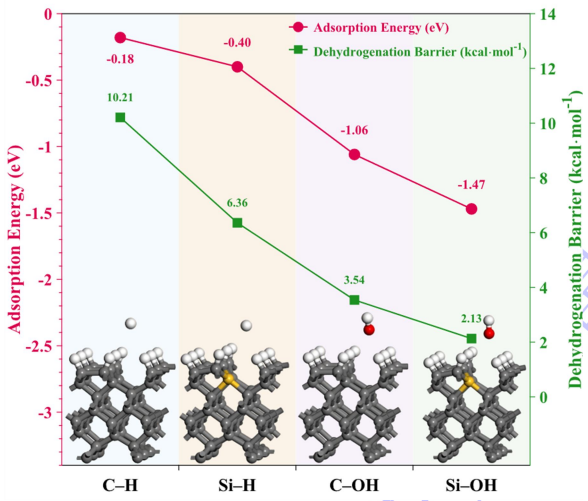
基于第一性原理探究 Si 掺杂和 OH 基团对氢封端金刚石表面氢提取的耦合效应*

曾丹璐 [1)] 张武 [1)] 简小刚 [1†)]

1)（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，系统研究了 Si 掺杂、OH 基团萃取及二者耦合作用对氢终止金刚石(100)-2×1 表面脱氢行为的影响。通过构建 H 吸附纯金刚石表面、H 吸附掺 Si 金刚石表面、OH 吸附纯金刚石表面以及 OH 吸附掺 Si 金刚石表面四种模型，对其吸附行为、脱氢能垒及电子结构进行分析，从原子尺度揭示 Si-OH 耦合作用降低萃取氢能垒的作用机制。计算结果表明，Si 原子与 OH 基团的引入均能够增强萃取基团与金刚石表面的相互作用，其中 Si-OH 耦合作用体系具有最强的吸附能力、最低的脱氢能垒以及最有利的反应热力学条件。电子结构分析表明，Si 掺杂与 OH 基团通过调控活性位点附近的电荷分布，减弱了表面 C-H 键的共价性，并增强了表面终止 H 与萃取基团之间的相互作用，从而为表面 H 的活化与脱除提供有利条件。研究结果表明，Si-OH 耦合作用能够有效调控氢终止金刚石表面的局域电子结构和反应活性，为含 Si 及含氧环境下低温 CVD 金刚石表面反应机制提供理论参考。



摘要图

关键词：CVD，金刚石，第一性原理，Si-OH 耦合作用，表面氢提取

基金：国家自然科学基金(批准号：51275358)资助的课题.

† 通信作者.E-mail: jianxgg@tongji.edu.cn

第一作者.E-mail: 2430361@tongji.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿

1 引 言

金刚石凭借极高的热导率、超宽带隙、优异的力学性能以及良好的化学惰性，在下一代高功率电子器件、量子传感及精密加工涂层等领域展现出广阔的应用前景[1,2]。化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition, CVD）技术因具有良好的均匀性和可控性，已成为制备金刚石涂层的主流方法[3,4]。然而，传统化学气相沉积工艺通常采用 CH_4/H_2 作为反应气体，沉积温度高达 800-1000 ℃[5,6]。过高的沉积温度不仅限制了金刚石涂层在热敏感基底上的应用，同时还会加剧涂层与基底之间的热失配与残余应力，增加开裂与脱落风险，从而降低涂层的可靠性与使用寿命[7–9]。因此，实现低温条件下高质量金刚石薄膜的可控制备，已成为当前 CVD 金刚石研究的重要方向之一[10–12]。

从机理上看，CVD 金刚石沉积对高温的需求，本质上是为克服气相解离与表面脱氢这两大能垒——前者用于产生活性气相基团，后者用于产生表面活性位点。在典型的 CH_4/H_2 体系中，金刚石表面通常处于氢终止状态，表面悬挂键被氢原子钝化以维持 sp^3 结构的稳定性[13]。然而，稳定的氢终止表面同时也抑制了活性碳氢基团的吸附与插入，在新的碳物种沉积之前，必须首先发生表面脱氢反应以形成表面活性位点[14]。已有研究表明，表面脱氢过程是金刚石生长中的关键限速步骤[15,16]，其活化能直接影响表面反应动力学及沉积温度需求。因此，若能从反应路径调控的角度，引入其他元素降低脱氢反应的活化能垒，则有望突破高温限制，在较低温度下实现同等甚至更优的生长动力学条件。

近年来，氧元素在低温 CVD 金刚石生长中的作用受到了广泛关注。大量研究表明，适量氧的引入能够改善低温条件下金刚石的沉积行为，并降低薄膜生长所需的沉积温度。Tolt 等[17]发现向 CH_4 和 H_2 气氛中添加少量氧气，可以在较低的灯丝和基底温度下实现热丝辅助化学气相沉积金刚石薄膜的制备。Das 等[18]进

录用稿件，非最终出版稿

一步利用微波等离子体增强化学气相沉积技术，在 455 ℃的低温下于单晶 Si 衬底上成功制备出多晶金刚石薄膜。与此同时，Teng 等[19]指出，适量氧的加入不仅能够提高金刚石薄膜生长速率，还能够保持较高的晶体质量与较为平整的表面形貌。针对氧元素的作用机制，Jian 等[20]通过第一性原理计算发现，OH 基团可以降低金刚石表面活化所需的能量，从而促进低温条件下的表面反应过程并提高沉积速率。

值得注意的是，低温下沉积金刚石薄膜通常采用单晶硅作为基底材料，在沉积过程中不可避免地会引入硅杂质[21]。同时，由于实际 CVD 沉积体系中普遍存在石英窗口、SiO_2 部件以及含氧气氛等条件，Si 与 O 往往同时参与金刚石表面的界面反应过程。因此，Si 与 O 相关物种对金刚石表面反应活性的潜在耦合效应可能在低温金刚石生长过程中产生重要影响。实验研究表明，Si 的引入会对金刚石的形核与生长过程产生影响[22]，并进一步改变薄膜微观结构特征和质量[23,24]。Wang 等[25]通过第一性原理计算揭示，Si 掺杂能够改变氢终止金刚石表面的局域几何结构与能量稳定性，进而影响其表面化学反应活性。然而，现有研究大多聚焦于单一元素对金刚石表面性质的调控，对于 Si 与 O 共存条件下的作用机制仍缺乏系统性研究，尤其是二者对表面脱氢反应过程的影响尚不清楚。因此，从原子尺度揭示 Si 与 O 相关物种对金刚石表面反应活性的调控机制，对于理解低温 CVD 金刚石生长机理具有重要理论意义。

因此，本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法构建氢终止金刚石(100)-2×1 表面模型，系统研究了 Si 掺杂、OH 基团萃取及二者耦合作用对氢终止金刚石(100)-2×1 表面脱氢行为的影响。通过吸附能计算、过渡态搜索以及电子结构分析等方法，从原子尺度揭示 Si 掺杂与 OH 基团萃取对局域电子结构及表面反应活性的调控机制，阐明 Si-OH 耦合作用影响表面脱氢反应活化能垒的内在机

录用稿件，非最终出版稿

理。本研究可为低温 CVD 金刚石生长过程中的界面反应调控提供理论参考。

2 几何建模与计算方法

2.1 模型建立

为研究含Si及含O环境对金刚石表面脱氢反应的影响，本文选取金刚石(100)-2×1氢终止表面作为研究对象。该表面被认为是CVD金刚石生长过程中最典型且最稳定的表面结构之一，广泛用于金刚石表面反应动力学研究[26]。在对表面进行建模前，为保证所构建的模型能够准确描述金刚石的表面性质，首先对不同层数下清洁金刚石表面的表面能进行收敛性测试以确定用于计算的金刚石层数。表面能计算公式如下：

$$E_{surface}=\frac{1}{2S}\left(E_{slab}-nE_{bulk}\right), \quad (1)$$

式中，$E_{surface}$为表面能，E_{slab}为表面模型弛豫后的能量，E_{bulk}为单个晶胞弛豫后的能量，n为表面模型中原子数与单个晶胞中原子数的比值，S为表面模型的表层面积。

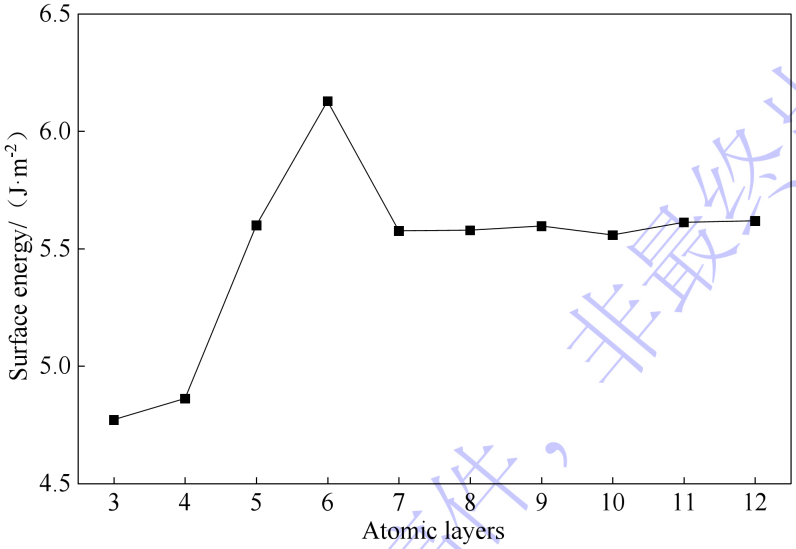


图 1 原子层数为 3-12 层的表面能收敛性测试结果

Fig.1. Surface energy convergence test for models with 3-12 atomic layers

金刚石（100）表面模型的原子层数分别取3层至12层时，依据上式计算得到的表面能大小如图1所示。从图1中可以看出，当原子层数达到7层及以上时，表

录用稿件，非最终出版稿

面能数值趋于收敛，波动幅度显著减小，为此本研究将金刚石（100）表面模型的原子层数确定为8层。

基于选定的原子层数，进一步构建了金刚石(100)-2×1氢终止表面模型[27]，具体流程如图2所示。首先，建立金刚石单晶胞模型，如图2(a)所示；接着，沿(100)晶面切取8层碳原子，获得金刚石（100）晶面模型，如图2(b)所示；然后，在此基础上构建2×2超晶胞，并沿Z方向设置高度为20 Å的真空层，以避免周期镜像之间的相互作用，模型如图2(c)所示；最后，为钝化表面悬挂键并确保结构的稳定性，在表面每个碳原子上连接一个氢原子形成氢封端表面如图2(d)所示。 计算过程中固定底部2层原子, 其余原子自由弛豫。

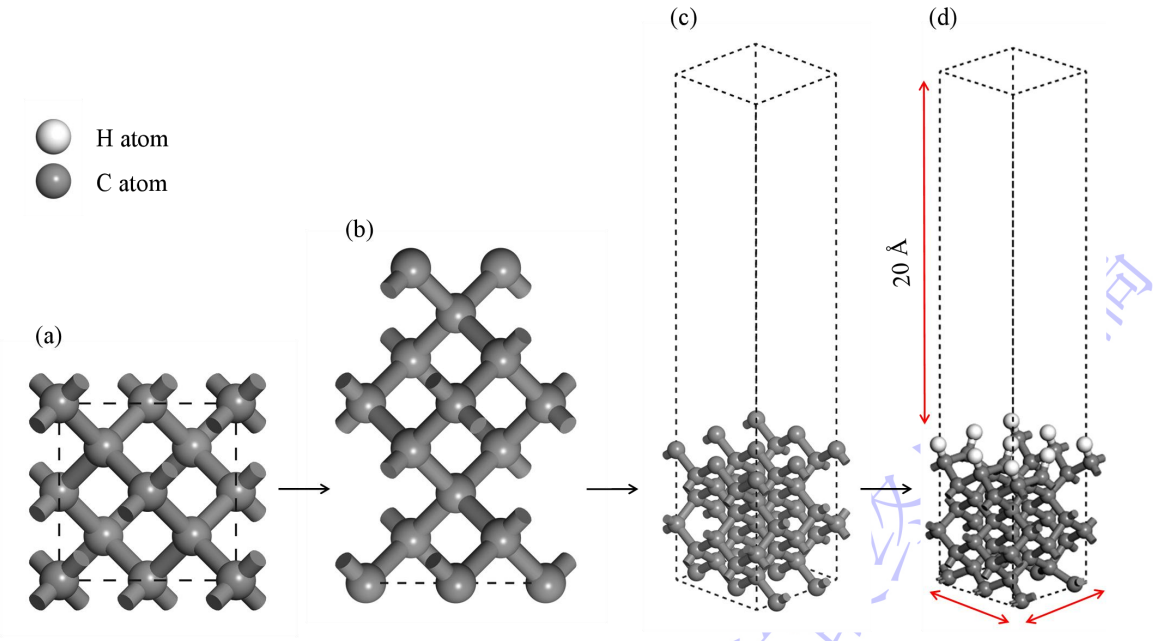


图 2 金刚石(100)-2×1 氢终止表面模型建模流程

(a)金刚石单晶胞模型；(b)金刚石(100)晶面模型；(c)金刚石(100)超晶胞模型；(d)金刚石(100)-2×1 氢终止表面模型；

Fig.2. Modeling procedure for the H-terminated diamond (100)-2×1 surface

(a) Diamond primitive cell model; (b) diamond (100) surface model; (c) diamond (100) supercell model; (d) H-terminated diamond (100)-2×1 surface model.

对于Si作用模型，Si原子采用替位掺杂方式引入。为确定合理的Si掺杂位置，分别构建Si位于金刚石表面第1～5层的替位掺杂模型，并对其进行结构优化及总

能量计算，结果如图3所示。由图可知，不同掺杂层位模型的总能量整体较为接近，其中Si位于第2层时体系总能量最低，表明该构型在所考察的掺杂位置中具有较高的结构稳定性。当Si位于第1层时，由于Si原子的共价半径较大，替位掺杂会引起较为明显的局部结构畸变，并对邻近表面二聚体结构产生较强扰动，不利于保持表面稳定构型。而当Si位于第3～5层时，随着Si与表面活性位点之间距离的增加，其对表面几何结构及局域电荷分布的影响逐渐减弱，电荷转移效应较为有限[25]。相比之下，第2层掺杂能够在避免过度扰动表面结构的同时，对表面活性位点产生较为明显的局域结构和电子调控作用。因此，综合考虑体系能量、表面结构稳定性以及Si对表面活性位点的调控能力，本研究选取第2层作为Si替位掺杂位置。

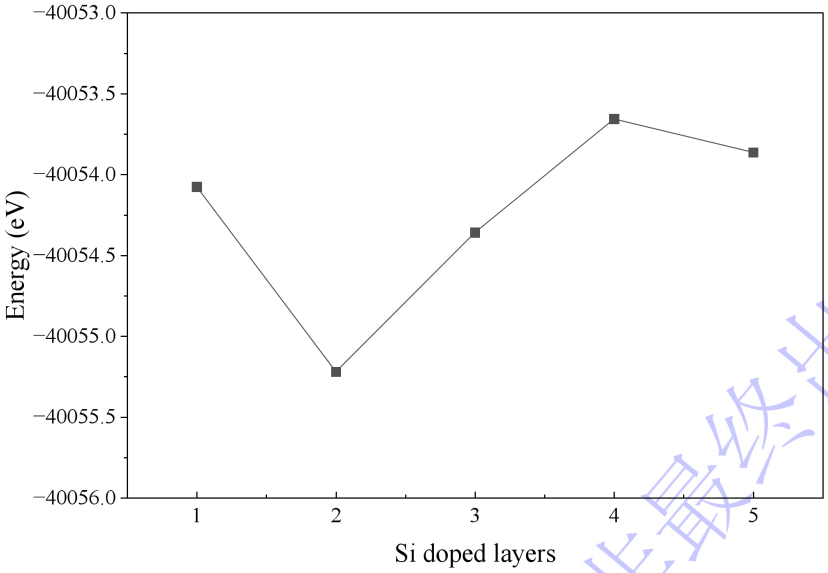


图 3 Si 掺杂在金刚石表面 1-5 层的模型总能量

Fig.3. Model total energy of Si doped 1-5 layers on diamond surface

对于O作用模型，考虑到CVD金刚石沉积过程采用的富氢、低氧气氛，氧相关活性物种可与气相中大量存在的活性氢原子发生反应形成OH自由基，并进一步参与金刚石表面终止H的萃取。由于本文重点研究含氧活性物种参与表面脱氢的反应过程，因此选取OH基团吸附于金刚石表面的构型作为代表性模型，以模

录用稿件，非最终出版稿

拟实际沉积过程中含氧活性物种参与金刚石表面脱氢反应的过程。需要说明的是，O和OH物种在金刚石表面可能存在多种吸附构型，本文所采用的OH吸附构型主要针对所研究的表面萃取氢反应路径，并不意味着其为唯一吸附构型。

在此基础上，分别构建H吸附纯金刚石(100)-2×1氢终止表面模型、H吸附掺Si金刚石(100)-2×1氢终止表面模型、OH吸附纯金刚石(100)-2×1氢终止表面模型以及OH吸附掺Si金刚石(100)-2×1氢终止表面模型四种模型，如图4所示。为了便于后续讨论，将四种模型分别用C-H、Si-H、C-OH、Si-OH指代。

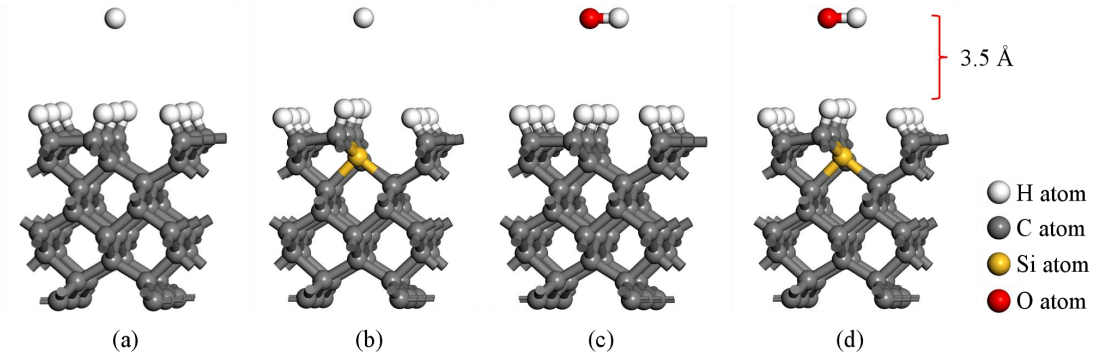


图 4 四种金刚石(100)-2×1 氢终止表面模型

(a)H 吸附纯金刚石(100)-2×1 氢终止表面模型（C-H）；(b) H 吸附掺 Si 金刚石(100)-2×1 氢终止表面模型（Si-H）；(c) OH 吸附纯金刚石(100)-2×1 氢终止表面模型（C-OH）；(d) OH 吸附掺 Si 金刚石(100)-2×1 氢终止表面模型（Si-OH）；

Fig. 4. Four H-terminated diamond (100)-2×1 surface models

(a) H adsorption on pure H-terminated diamond (100)-2×1 surface (C-H); (b) H adsorption on Si-doped H-terminated diamond (100)-2×1 surface (Si-H); (c) OH adsorption on pure H-terminated diamond (100)-2×1 surface (C-OH); (d) OH adsorption on Si-doped H-terminated diamond (100)-2×1 surface (Si-OH).

2.2 吸附能计算

表面脱氢过程的引发有赖于气相中的萃取基团（如H、OH）预先在活性位点附近实现稳定吸附，进而与表面终止氢发生萃取反应以产生活性位点。为评价不同模型表面对H、OH萃取基团的相互作用强度，并分析各体系的结构稳定性，本文对四种模型进行了吸附能计算。吸附能作为衡量吸附体系稳定性的关键热力学参数，其数值大小直接反映了吸附过程的难易程度及吸附作用的强弱，计算公

录用稿件，非最终出版稿

式如下：

$$E_{ads} = E_{con} - E_{sur} - E_X \text{，} \quad (2)$$

式中，E_{ads} 为萃取基团在金刚石表面的吸附能，E_{con} 为萃取基团吸附在金刚石表面后体系的总能量，E_{sur} 为无萃取基团吸附时金刚石表面的能量，E_X 为 H 原子或 OH 萃取基团的能量。

当吸附能小于零时，表明吸附过程为放热过程，体系在热力学上能够自发形成稳定吸附结构；吸附能绝对值越大，说明基团与表面之间的相互作用越强，吸附结构稳定性越高。通过比较 H 吸附纯金刚石氢终止表面、H 吸附掺 Si 金刚石氢终止表面、OH 吸附纯金刚石氢终止表面以及 OH 吸附掺 Si 金刚石氢终止表面的吸附能变化，可以进一步分析 Si、OH 作用对金刚石氢终止表面活性的影响。

吸附能的计算采用 Materials Studio 软件的 DMol^3 模块完成，该模块基于密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT），通过求解 Kohn-Sham 方程获得体系的总能量。计算中选用广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）下的 PBE 泛函来描述电子间的交换相关能，兼具计算精度和计算效率[28]。考虑到金刚石表面吸附体系中存在较弱的范德华相互作用，计算过程中引入 TS 方法进行色散校正，以提高计算的准确性。基组选用带有极化函数的双数值基组 DNP，基组文件版本选择 4.4。计算中考虑自旋极化效应，以正确处理体系可能存在的未配对电子，自洽收敛精度选择 Fine，最大自洽循环次数设置为 500 次。布里渊区取样采用 Monkhorst-Pack 方法，k 点网格设置为 4×4×1。几何优化与能量计算的收敛判据设置如下：原子能量最大改变量为 1×10^{-5} Ha，原子最大应力为 2×10^{-3} Ha/Å，原子的最大位移为 5×10^{-3} Å。

为获得孤立 H 原子和 OH 基团的能量，采用周期性超胞法对其进行单点能计算，二者使用相同的计算参数。模拟单元大小设置为 10 Å × 10 Å × 10 Å的立方体

录用稿件，非最终出版稿

超胞，以忽略周期性镜像之间的相互作用。计算过程考虑自旋极化效应，布里渊区使用 Gamma 点采样，k 点网格设置为 1×1×1，其他参数设置与表面模型计算保持一致，以确保计算结果的系统一致性。

2.3 过渡态搜索

过渡态是反应物向产物演化过程中沿最小能量反应路径上的最高能量点，对应于势能面上的一级鞍点，其能量决定了反应所需克服的活化能垒，是影响反应动力学行为的关键因素。为研究不同条件下氢终止金刚石(100)-2×1 表面的脱氢反应过程，本文采用 Materials Studio 软件中 DMol^3 模块进行过渡态搜索，搜索协议选择 Complete LST/QST。该方法首先通过线性同步转变（Linear Synchronous Transit, LST）构建连接初态与终态的初始反应路径，并确定过渡态的可能区域；再利用二次同步转变（Quadratic Synchronous Transit, QST）方法对过渡态结构进行优化；并结合共轭梯度（Conjugate Gradient，CG）算法完成精细优化，获得优化后的过渡态结构及对应的活化能。随后，以优化后的过渡态为起点沿反应坐标向反应物和产物方向追踪最小能量反应路径（Minimum Energy Path，MEP），以验证过渡态与初态、终态之间的连接关系。最后，对所有过渡态进行振动频率分析，确认其均有且仅有一个虚频，且虚频对应的振动方向沿反应坐标方向，从而确保所得结构为真实的一级鞍点[29]。

表面脱氢反应的活化能定义为过渡态与反应初态之间的能量差，即：

$$E_a = E_{TS} - E_{IS}\,, \tag{3}$$

式中，E_a 为活化能，E_{TS} 为过渡态结构的总能量，E_{IS} 为初态结构的总能量。活化能反映了反应过程中需要克服的能量壁垒，其数值大小直接决定反应发生的难易程度。当活化能降低时，反应更容易进行，对应的反应速率通常会提高。因此，通过比较不同体系的脱氢能垒，可以从动力学角度评价 Si 与 OH 基团对金刚石表

录用稿件，非最终出版稿

面反应活性的调控作用。

过渡态搜索采用与几何优化相同的理论水平和计算参数，所有反应初态与终态均充分弛豫达到稳定结构后再进行过渡态搜索。计算过程电子自洽场收敛标准设置为 1.0×10^{-5} Ha，均方根（RMS）收敛标准为 0.002 Ha/Å，最大优化迭代次数设置为 500 次，其余参数均与结构优化保持一致[30]。需要指出的是，本文计算所得反应能垒均基于 0 K 下的电子总能差值获得，未引入零点能修正及有限温度下的热力学修正。因此，文中所述反应能垒严格意义上为电子能垒，用于表征势能面上的动力学势垒高度，以便于不同模型之间的相对比较。

3 结果与讨论

3.1 Si 和 OH 对金刚石表面吸附行为的影响

为研究 Si 掺杂及含氧活性基团对氢终止金刚石表面反应活性的影响，对不同模型的吸附行为进行了分析，吸附能计算结果如表 1 所示，所有数值均保留至小数点后两位。

表 1 四种模型的吸附能计算结果

Table 1. Calculation results of adsorption energies for four models

Model	E_{sur} / eV	E_X / eV	E_{con} / eV	E_{ads} / eV
C-H	-33219.12	-13.51	-33232.81	-0.18
Si-H	-40055.22	-13.51	-40069.13	-0.40
C-OH	-33219.12	-2059.22	-35279.40	-1.06
Si-OH	-40055.22	-2059.22	-42115.91	-1.47

从表 1 可以看出，四种模型的吸附能均为负值，表明 H 原子和 OH 基团在未掺杂金刚石表面和掺硅金刚石表面均能发生稳定吸附。然而，不同体系之间的吸附稳定性存在明显差异。对于 H 原子吸附体系，C-H 模型的吸附能为−0.18 eV，而 Si-H 模型的吸附能降低至−0.40 eV，说明 Si 掺杂能够增强吸附物种与金刚石

录用稿件，非最终出版稿

表面的相互作用，提高表面活性位点对吸附物种的吸附能力。

对于OH吸附体系，C-OH模型和Si-OH模型的吸附能分别为−1.06 eV和−1.47 eV，其绝对值均明显高于对应的H吸附体系，表明OH基团与金刚石表面之间能够形成更强的相互作用，其吸附过程在热力学上更为有利。进一步比较四种模型的吸附能变化趋势可以发现，吸附能绝对值从高到低排列顺序为：Si-OH > C-OH > Si-H > C-H，说明Si与OH共同作用能够进一步增强表面对活性物种的吸附能力，从而形成最有利的反应前驱构型。

表 2 四种模型中萃取基团与活性位点处表面终止 H 原子之间的距离

Table 2. Distances between the abstracting species and the surface-terminated H atom at the active site in the four models

Model	反应物距离 D_{IS}/Å	过渡态距离 D_{TS}/Å	二者差值ΔD/Å
C-H	2.566	1.015	1.551
Si-H	2.273	1.113	1.160
C-OH	2.096	1.317	0.779
Si-OH	1.998	1.397	0.601

为了进一步分析不同体系的结构特征，对弛豫后稳定吸附构型中萃取基团与活性位点处终止H原子之间的距离进行了统计，如表2所示。对于H吸附体系，C-H模型中吸附的氢原子与活性位点处终止氢原子之间的距离为2.566 Å，而Si-H模型中该距离减小至2.273 Å，表明Si掺杂能够促进吸附氢原子向表面活性位点靠近，从而增强两者之间的相互作用。对于OH吸附体系，C-OH模型中表面终止氢与OH基团中氧原子之间的距离为2.096 Å，而Si-OH模型中进一步缩短至1.998 Å。由于氧原子是后续氢转移过程中的直接受体，O原子与表面终止H原子间距的减小意味着表面终止氢向OH基团转移所需跨越的空间距离更短，从而为脱氢反应的发生提供更加有利的几何条件。

录用稿件，非最终出版稿

值得注意的是，Si 掺杂不仅改变了吸附物种与表面的相对位置，还会引起明显的局域晶格畸变。由于 Si 原子的原子半径大于 C 原子，当 Si 以替位形式进入金刚石晶格后，其与周围 C 原子形成较长的 Si-C 键，从而诱导局部晶格发生畸变，这一结构变化特征与 Wang Xinchang 等人关于 Si 掺杂金刚石（111）晶面的研究结果一致[25]。对四组模型进行充分弛豫后发现，与 Si 原子成键的表层碳原子及对应的终止氢原子均发生不同程度的向外凸起，形成局域表面凸起结构。这种结构畸变一方面提高了表面活性位点的暴露程度，使吸附物种更容易接近反应区域；另一方面缩短了表面终止氢与萃取基团之间的距离，从而进一步增强吸附作用并有利于后续脱氢反应的发生。

综上所述，Si 原子与 OH 基团的引入均有利于增强吸附物种与金刚石表面的相互作用，并促使吸附物种更加接近表面活性位点。需要指出的是，吸附能越低并不意味着后续反应必然更加容易——过强的吸附可能导致反应物过度稳定，从而增加后续反应的能量代价。但在本文研究体系中，吸附作用的增强不仅使吸附物种被更有效地锚定于活性位点附近，而且缩短了吸附物种与表面终止 H 原子之间的距离，从而降低了反应初态向过渡态转变所需的结构重构程度，为后续反应创造了更有利的几何条件。

3.2 Si 和 OH 对金刚石表面脱氢反应过程的影响

为进一步探究 Si 与 OH 基团对氢终止金刚石表面脱氢过程的影响，对四组模型进行了过渡态搜索并获得对应的最小能量反应路径，如图 5 所示。图中反应初态为 H/OH 基团在金刚石表面形成稳定吸附结构的构型；反应终态为萃取基团成功夺取表面终止 H 原子形成 H_2 分子或 H_2O 分子，同时产生表面活性位点的构型。反应坐标方向为表面终止 H 原子沿反应路径从金刚石表面向萃取基团方向迁移，表面 C-H 键逐渐断裂，同时 H 与萃取物种之间逐渐形成新的相互作用。过渡态

录用稿件，非最终出版稿

结构上的蓝色箭头即为唯一虚频的振动方向，与反应坐标方向一致，并将四组模型的脱氢反应能垒、反应能及过渡态唯一虚频值汇总于表 3。此外，将四组模型的过渡态搜索过程中每一步的能量变化曲线图补充在附录 A 中。基于四组模型计算结果，分别从动力学与热力学角度分析 Si 原子与 OH 基团的引入对金刚石表面脱氢反应过程的耦合调控效应。

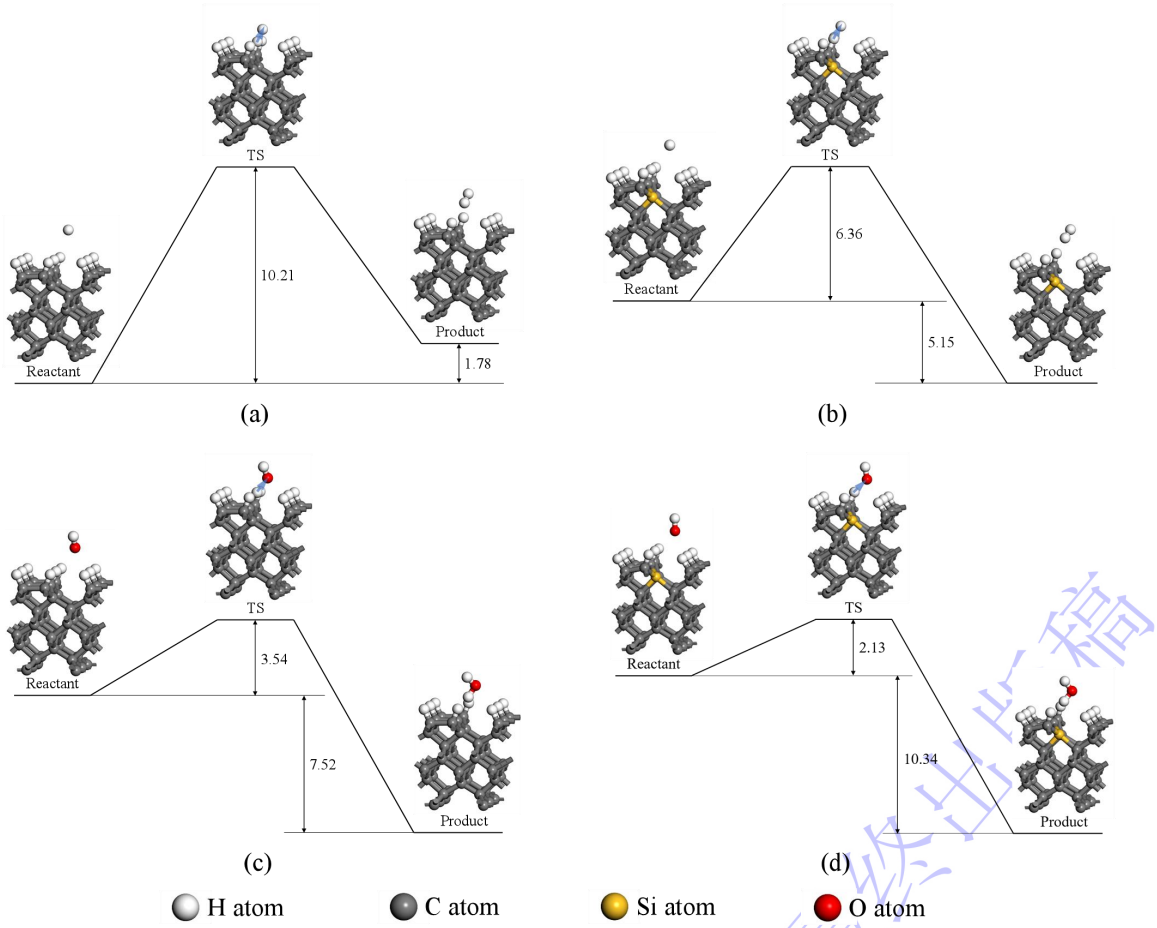


图 5 四组模型过渡态搜索反应路径（单位：kcal·mol^{-1}）

(a) C-H；(b) Si-H；(c) C-OH；(d) Si-OH

Fig. 5. Reaction paths obtained from TS searches for the four models (unit: kcal·mol^{-1})

(a) C-H；(b) Si-H；(c) C-OH；(d) Si-OH

从动力学角度来看，不同体系的脱氢反应电子能垒存在显著差异。对于氢原子参与的脱氢过程，C-H 模型的能垒为 10.21 kcal·mol^{-1}，这一结果与 Maeda 等通过实验测得的 10.3 kcal·mol^{-1} 相近[31]，说明本模型能够合理描述金刚石表面反应的动力学特征。与之相比，Si-H 模型的反应活化能垒降低至 6.36 kcal·mol^{-1}，降幅接近 40%，表明 Si 原子的引入能够有效降低表面脱氢反应所需克服的能量壁

录用稿件，非最终出版稿

垒。与 H 原子萃取体系相比，OH 基团的引入表现出更明显的促进作用，C-OH 模型的能垒仅为 3.54 kcal·mol^{-1}，相比 C-H 模型降幅超过 60%，这主要是因为 OH 基团具有较强的电负性，能够作为高效的氢受体促使表面终止氢向其转移，从而降低金刚石表面脱氢反应活化能垒[16]。在 Si-OH 耦合作用体系中，脱氢能垒进一步降低至 2.13 kcal·mol^{-1}，为四种模型中的最低值，与 C-H 模型相比，能垒下降幅度近 80%。这一结果表明，Si 与 OH 基团的耦合作用能够进一步促进表面终止 H 的转移，从而降低脱氢过程所需克服的动力学能垒。

表 3 四组模型的脱氢能垒、反应能与过渡态唯一虚频值

Table 3. The dehydrogenation barriers, reaction energies, and imaginary frequencies of the transition states for the four models

Model	E_a / (kcal·mol^{-1})	ΔE_r / (kcal·mol^{-1})	Frequency(cm^{-1})
C-H	10.21	1.78	-996.81
Si-H	6.36	-5.15	-1048.83
C-OH	3.54	-7.52	-1012.45
Si-OH	2.13	-10.34	-1099.12

从电子能量所反映的热力学稳定性来看，比较四种模型的反应能可以发现：除 C-H 体系外，其他三种反应体系的反应能均为负值。对于 C-H 体系，其脱氢过程的反应能为 1.78 kcal·mol^{-1}，表明在本文定义的反应路径下终态电子能高于初态；而引入 Si 掺杂后，反应能降低至−5.15 kcal·mol^{-1}，终态电子能低于初态，说明 Si 掺杂能够提高脱氢后体系的电子稳定性，使反应在能量上更加有利。在 OH 基团参与的脱氢过程中，反应能进一步降低至−7.52 kcal·mol^{-1}，表明 OH 参与后形成的终态具有更低的电子能量和更高的稳定性。而当 Si 原子与 OH 基团共同作用时，Si-OH 模型的反应能为四种体系中的最低值，说明在本文构建的反应路径中，Si-OH 体系终态相对于初态具有最优的电子能量稳定性。

录用稿件，非最终出版稿

为探究脱氢过程中关键原子的迁移行为，对四种模型反应初态和过渡态中萃取基团与活性位点处表面终止 H 原子之间的距离进行了统计，结果如表 2 所示。通过比较四种模型反应初态与过渡态之间的距离变化量可以发现，四种模型对应的距离变化量分别为 1.551、1.160、0.779 和 0.601 Å。这一结果表明，在 Si 原子和 OH 基团作用下，体系达到过渡态所需的距离变化量逐渐减小，说明脱氢过程中的结构重构程度逐渐降低。换言之，萃取基团在初始状态下已经处于更有利的反应位置，因此仅需较小程度的原子迁移即可实现氢转移并达到过渡态，从而降低了脱氢过程中所需克服的能量代价。

综合以上分析可以发现，随着 Si 原子和 OH 基团的引入，脱氢反应由吸热逐步转变为放热过程，反应能垒持续下降，同时达到过渡态所需的结构调整幅度明显减小。其中，Si-OH 耦合作用体系表现出最低的反应能垒、最强的放热效应以及最有利的反应构型，说明 Si 与 OH 共同作用能有效降低氢转移过程的动力学限制，使表面终止 H 更易被萃取以形成表面活性位点。由于表面脱氢被认为是 CVD 金刚石生长过程中的关键限速步骤，因此 Si-OH 耦合效应对脱氢过程的促进作用有望为低温条件下金刚石沉积提供更加有利的条件。

3.3 Si 和 OH 对金刚石表面电子结构的影响

为从电子层面揭示 Si 与 OH 对金刚石表面脱氢反应的调控机制，采用 Mulliken 电荷、差分电荷密度和化学键布居数三种分析方法，分别从原子电荷、电子密度分布及成键特征三个方面，对四种模型的局部电子结构及成键行为进行分析讨论。

为便于分析，选取参与脱氢反应的关键原子进行讨论，其编号分别为 1、2、3、4，如图 6 所示。其中，1 号位为与活性位点碳原子相邻的原子（C 或 Si）；2 号位为活性位点碳原子；3 号位为与活性位点碳原子相连的终止氢原子；4 号位

录用稿件，非最终出版稿

为萃取基团中距离表面终止氢最近的原子（对于 H 原子萃取体系，4 号位为氢原子；对于 OH 基团萃取体系，4 号位为氧原子）。

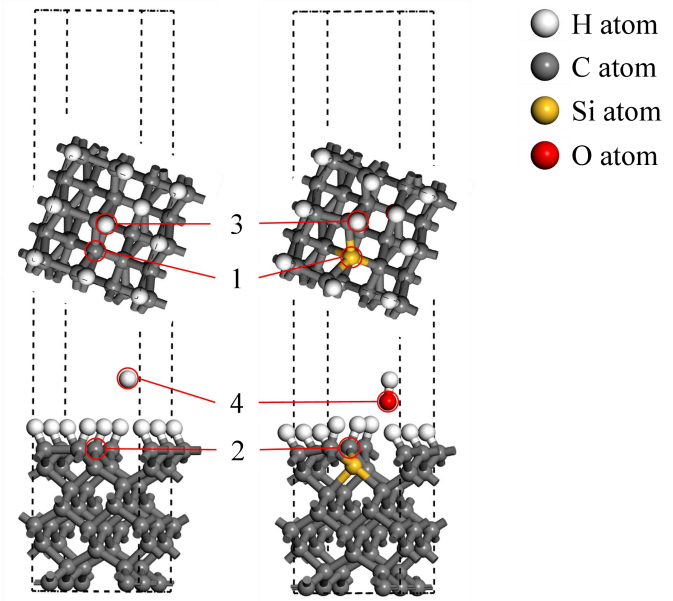


图 6 参与脱氢反应的关键原子编号示意图

1-与活性位点碳原子相邻的 C 或 Si；2-活性位点碳原子；3-与活性位点碳原子相连的表面终止 H；4-萃取基团中距离表面终止氢最近的原子；

Fig. 6. Schematic illustration of the key atoms involved in the dehydrogenation process

1 - C or Si atom adjacent to the active-site carbon atom; 2 - active-site carbon atom; 3 - surface-terminated H atom bonded to the active-site carbon atom; 4 - atom in the abstracting species closest to the surface hydrogen.

首先采用 Mulliken 方法对四组模型中参与脱氢反应的关键原子所带电荷量进行计算，结果如表 4 所示。从表中可以看出，Si 原子与 OH 基团的引入会导致原子所带电荷量发生明显变化。

对于 Si 掺杂体系，Si 原子所带电荷约为+1.36 e，明显高于被取代 C 原子的电荷值，同时 2 号位活性位点 C 原子所带负电荷明显增加，表明 Si 替位掺杂导致掺杂区域发生了显著的局部电荷重新分布。这主要源于 Si 的电负性弱于 C，Si 与 C 原子成键后，其电子云向邻近碳原子偏移，使活性位点 C 呈现更明显的负电性。该结果与 Wang Liang 等[32]报道的 Si 在金刚石（100）表面掺杂后约失去 1.27 个电子的结果基本一致，进一步验证了本文 Si 掺杂模型计算结果的合理性。

对于 OH 萃取体系，O 原子表现出较强的电子富集特征，4 号位氧原子所带

录用稿件，非最终出版稿

负电荷远高于 H 原子。较高的负电荷使氧原子对表面带正电荷的终止氢原子具有更强的吸引力，能够有效吸引表面终止氢并促进脱氢反应过程。同时，对比四组模型 3 号位点处的氢原子所带电荷可以发现，OH 基团作用后表面终止氢所带正电荷也有所增大，这进一步增强了萃取基团中的 O 与表面终止 H 之间的静电相互作用。因此，相较于 H 原子萃取体系，OH 基团在萃取表面终止氢的过程中反应能垒显著降低。

在 Si-OH 耦合作用体系中，表面终止氢原子与萃取基团中氧原子所带电荷绝对值均达到最大，形成最强的局域极化电场，表明在 Si 和 OH 基团共同作用下体系发生了最强烈的电荷重分布，使得金刚石表面高度极化。一方面，Si 掺杂增强了表面 C-H 键的极化程度，提高了氢原子的正电性；另一方面，氧原子的强电负性进一步增强了其接受氢原子的能力。供氢能力和受氢能力的同步增强使氢萃取过程更加容易发生，从而进一步降低脱氢过程的能垒。

表 4 参与脱氢反应的关键原子 Mulliken 电荷计算结果（单位：e）

Table 4. Mulliken charges of key atoms involved in dehydrogenation (unit: e)

Model	1	2	3	4
C-H	0.012	-0.102	0.069	0.005
Si-H	1.356	-0.486	0.156	-0.224
C-OH	0.009	-0.127	0.160	-0.536
Si-OH	1.355	-0.498	0.231	-0.664

为直观揭示上述电荷变化的分布特征，计算了四组模型的差分电荷密度，结果如图 7 所示，图中蓝色表示电子亏损，红色表示电子富集。从图中可以看出，相较于未掺杂模型，Si 掺杂后其周围呈现明显的蓝色区域，而邻近的 C 原子周围红色加深，表明电子从 Si 原子向邻近 C 原子转移。这一结果与 Mulliken 电荷中 Si 呈正电荷、邻近 C 呈负电荷的特征一致。

录用稿件，非最终出版稿

对于 OH 吸附模型，对比图 7（a）与（c）可以发现，相较于 H 原子，OH 基团中的 O 原子周围呈现更加明显的电子富集特征，同时活性位点处 C 原子周围的电子富集区域也有所增强。在 Si-OH 耦合作用模型中，Si 掺杂引起的电子向活性位点转移与 OH 吸附诱导的电子重新分布效应叠加，使活性位点附近的电荷极化程度进一步增强。由此表明，Si 原子与 OH 基团的耦合作用能够共同调控活性位点附近的电子分布，从而促进表面脱氢过程的进行。

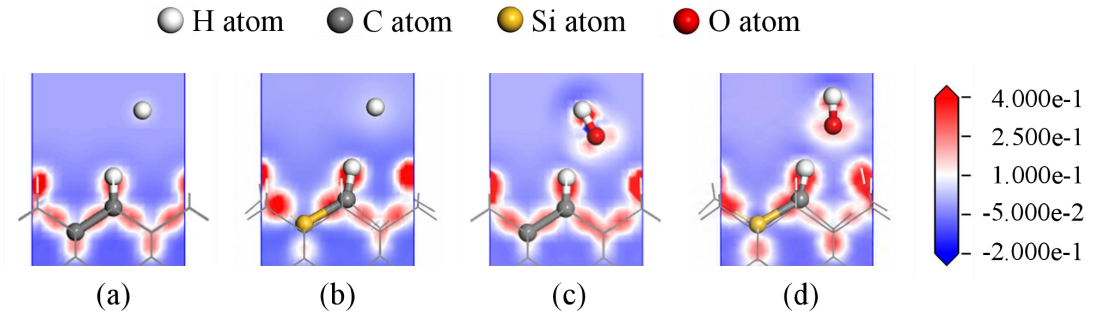


图 7 四种模型的关键原子差分电荷密度图

(a) C-H；(b) Si-H；(c) C-OH；(d) Si-OH

Fig. 7. Key atomic differential charge density of the four models

(a) C-H; (b) Si-H; (c) C-OH; (d) Si-OH

此外，为进一步研究电子重新分布对表面成键情况的影响，本文计算了四种模型中关键原子的化学键布居数（Bond Population），结果如表 5 所示。化学键布居数可用于定量表征两原子间的成键强度，其数值越大，表明该化学键的共价键特征越强、键越稳定[33]。

从表 5 可以看出，未掺杂模型中金刚石表面 C-C 键的布居数为 0.82，而引入 Si 掺杂后 Si-C 键的布居数降低至 0.77，表明 Si-C 键的共价性弱于 C-C 键。引入 OH 基团后，C-OH 模型中的 C-C 键布居数仍为 0.82，表明 OH 基团的引入对 C-C 键的成键几乎无影响；而 Si-OH 模型中 Si-C 键的布居数进一步降低至 0.72，说明 OH 的引入进一步改变了 Si 掺杂区域的局部成键环境，使 Si-C 键的共价性减弱。

录用稿件，非最终出版稿

表 5 四种模型关键原子的化学键布居数

Table 5. Chemical bond population of key atoms in four models

Model	1-2	2-3	3-4
C-H	0.82	0.90	0.02
Si-H	0.77	0.87	0.06
C-OH	0.82	0.86	0.05
Si-OH	0.72	0.84	0.07

（表中 1-2 表示 C-C 键或 Si-C 键，2-3 表示 C-H 键，3-4 表示 H-H 键或 H-O 键）

对四种模型活性位点处 C-H 键的布居数进行对比可以发现，其数值依次为 0.90、0.87、0.86 和 0.84。与未掺杂的模型相比，Si 掺杂和 OH 基团均使 C-H 键的布居数降低，表明二者均会影响表面 C-H 键的成键特征，使其表现出一定程度的弱化趋势。该变化与四种模型脱氢反应能垒的降低趋势相一致，说明 C-H 键的共价性减弱有利于表面终止 H 原子的脱除。

进一步对位点 3 与位点 4 的成键情况进行分析，由于表面终止氢原子与萃取基团中的 H 或 O 原子在反应前尚未成键，因此二者之间的化学键布居数接近于 0。相较而言，对比 C-H 模型与 Si-OH 模型可以看出，位点 3-4 的化学键布居数从 0.02 增加到 0.07，表明 Si 原子与 OH 基团的引入增强了表面终止 H 原子与萃取基团之间的相互作用，从而为表面终止 H 的提取提供了有利条件。

4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算，通过构建 C-H、Si-H、C-OH 和 Si-OH 四种模型，研究了 Si 掺杂、OH 基团萃取及二者耦合作用对氢终止金刚石(100)-2×1 表面脱氢反应的影响。综合吸附能、脱氢能垒及电子结构分析，得出以下主要结论：

（1）Si 掺杂与 OH 基团均能够增强金刚石表面对萃取基团的吸附能力，其中

录用稿件，非最终出版稿

Si-OH 体系表现出最强的吸附作用。四组模型的吸附能分别为−0.18、−0.40、−1.06 和−1.47 eV，且关键原子间距随吸附能降低而逐渐减小。结果表明，Si 掺杂能够提高表面活性位点对反应物种的吸附能力，而 OH 基团相较于 H 原子具有更强的表面亲和性，二者耦合作用可进一步增强界面相互作用，为后续脱氢过程提供有利条件。

（2）Si 原子与 OH 基团的引入均有利于降低金刚石表面氢提取过程的能垒，其中 Si-OH 耦合作用体系表现出最低的反应能垒和最负的反应能。四组模型的脱氢能垒分别为 10.21、6.36、3.54、2.13 kcal·mol^{-1}，对应的反应能分别为 1.78、-5.15、-7.52、−10.34 kcal·mol^{-1}。随着 Si 与 OH 基团的引入，脱氢能垒持续降低且产物热力学稳定性逐渐增强，二者耦合调控使体系在动力学与热力学上均更有利于表面活性位点的形成。

（3）Mulliken 电荷、差分电荷密度及化学键布居数分析表明，Si 原子与 OH 基团共同调控金刚石表面活性位点附近的电荷分布和成键特征。其中，Si 掺杂作为电子给体向邻近 C 原子转移电子，OH 基团则凭借 O 原子的强电负性吸引电子。二者耦合作用进一步增强了活性位点附近的电荷极化，减弱了表面 C-H 键的共价性，并增强了表面终止 H 与萃取基团之间的相互作用，从而有利于表面终止氢原子的活化与迁移。

录用稿件，非最终出版稿

附录 A

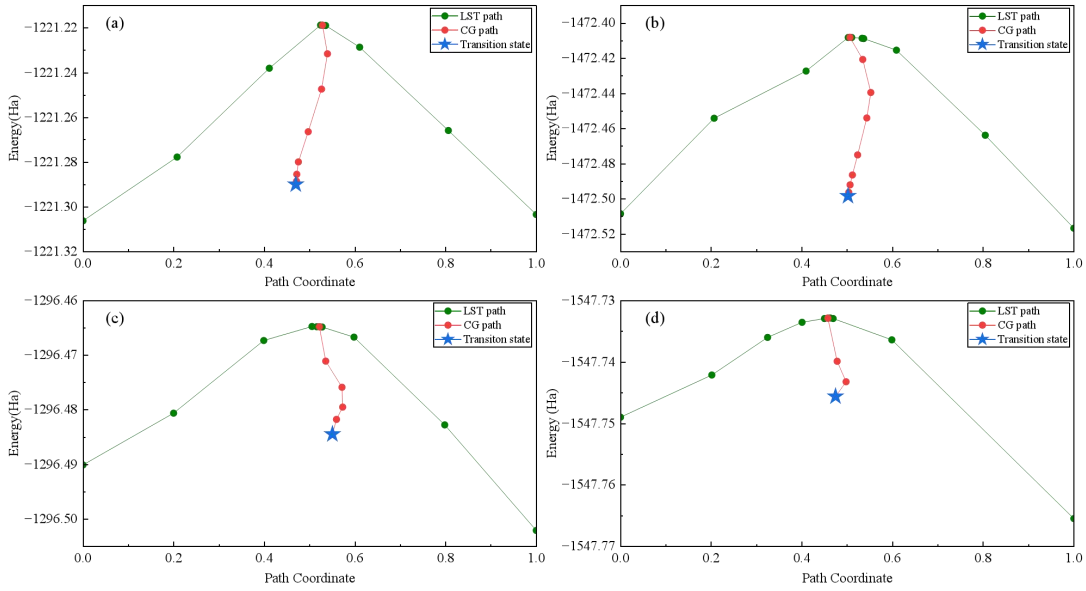


图 A1 四组模型的过渡态搜索能量变化曲线图

(a) C-H；(b) Si-H；(c) C-OH；(d) Si-OH

Fig. A1. Transition state search energy change curve of four models

(a) C-H; (b) Si-H; (c) C-OH; (d) Si-OH

参考文献

[1]Zhao T Q, Liang W J, Yip P S, Lu A L, Lu Y 2025 *Functional Diamond* **5** 2589683

[2] Yang X F, Li H, Lin H Y, Chen Y C, Ji R J 2022 *Micromachines* **14** 73

[3] Arnault J C, Saada S, Ralchenko V 2022 *Physica Rapid Research Ltrs* **16** 2100354

[4] Li Y L, Li J J, Wang Q, Yang Y, Gu C Z 2009 *J. Nanosci. Nanotech.* **9** 1062

[5] Bushuev E V, Yurov V Y, Bolshakov A P, Ralchenko V G, Khomich A A, Antonova I A, Ashkinazi E E, Shershulin V A, Pashinin V P, Konov V I 2017 *Diamond and Related Materials* **72** 61

[6] Wang X C, Shen X T, Gao J F, Sun F H 2017 *Carbon* **117** 126

[7] Qiao Y, Nie S Y, Liu E Z, Wang X C 2024 *Surface and Coatings Technology* **479** 130553

[8] Popovich A, Martyanov A, Khomich A, Fedotov P, Savin S, Sedov V, Ralchenko V 2022 *Diamond and Related Materials* **125** 108975

[9] Xu F, Xu J H, Yuen M F, Zheng L, Lu W Z, Zuo D W 2013 *Diamond and Related*

录用稿件，非最终出版稿

Materials **34** 70

[10] Millán-Barba J, Taylor A, Bakkali H, Alcantara R, Lloret F, De Villoria R G, Dominguez M, Mortet V, Gutiérrez M, Araújo D 2023 *Diamond and Related Materials* **137** 110070

[11] Barsukov Y, Kaganovich I D, Mokrov M, Khrabry A 2024 *Diamond and Related Materials* **149** 111577

[12] Zeng Y, Sakamoto Y 2023 *Results in Materials* **19** 100416

[13] Sen F G, Qi Y, Alpas A T 2009 *J. Mater. Res.* **24** 2461

[14] Richley J C, Harvey J N, Ashfold M N R 2009 *J. Phys. Chem.* A **113** 11416

[15] Butler J E, Woodin R L 1993 *Philos. Trans. R. Soc. Lond., A: Phys. Eng. Sci.* **342** 209

[16] Lu H F, Sun Y C 2001 *Surface Science* **494** L787

[17] Tolt Z L, Heatherly L, Clausing R E, Feigerle C S 1997 *J. Mater. Res.* **12** 1344

[18] Das D, Singh R N, Barney I T, Jackson A G, Mukhopadhyay S M 2008 *Journal of Vacuum Science & Technology A* **26** 1487

[19] Teng Y, Yang K, Tang K, Zhao W K, Gu L X, Zhao G Y, Zhu S M, Ye J D, Gu S L 2025 *Diamond and Related Materials* **160** 113065

[20] Jian X G, Hu J B, Huang X, Yang P K, Wang J P 2020 *Materials Science Forum* **996** 151

[21] Barjon J, Rzepka E, Jomard F, Laroche J M, Ballutaud D, Kociniewski T, Chevallier J 2005 *Physica Status Solidi (a)* **202** 2177

[22] Gautama P, Toyota H, Iwamoto Y, Zhu X, Nomura S, Mukasa S 2017 *Precision Engineering* **49** 412

[23] Zhang Z Q, Xiang D H, Song C S, Zhang J, Yang S K, Ma J J, Gao G F 2025 *Ceramics International* **51** 48538

[24] Cui Y X, Zhang J G, Sun F H, Zhang Z M 2013 *Transactions of Nonferrous*

录用稿件，非最终出版稿

Metals Society of China **23** 2962

[25] Wang X C, Qiao Y, Zhang B, Sun F H 2020 *Diamond and Related Materials* **109** 108014

[26] Song X M, Wang M, Wang B, Chen G H, Yan H 2001 *Thin Solid Films* **395** 257

[27] Liu J L, Han Y, Jian X G 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 274 (in Chinese) [刘嘉乐，韩杨，简小刚 2026 物理学报 **75** 274]

[28] Guo H, Gong X F, Hu T J, Dai J Y, Chu Z Y 2025 *Diamond and Related Materials* **159** 112743

[29] Guillaume E Y, Vanpoucke D E P, Rouzbahani R, Pratali Maffei L, Pelucchi M, Olivier Y, Henrard L, Haenen K 2024 *Carbon* **222** 118949

[30] Jian X G, Liang X W, Yao W S, Zhang Y, Zhang B H, Chen Z, Chen M L 2024 *Diamond & Abrasives Engineering* **44** 15(in Chinese) [简小刚，梁晓伟，姚文山，张毅，张斌华，陈哲，陈茂林 2024 金刚石与磨料磨具工程 **44** 15]

[31] Maeda H, Irie M, Hino T, Kusakabe K, Morooka S 1994 *Diamond and Related Materials* **3** 1072

[32] Wang L, Liu J, Tang T 2019 *Crystals* **9** 427

[33] Cao Z N, Jin N, Ye J W, Du X, Liu Y 2020 *RSC Advances* **10** 36295

录用稿件，非最终出版稿

First-Principles Study on the Coupling Effects of Si doping and OH Radical on Hydrogen Abstraction from H-terminated Diamond Surfaces*

ZENG Danlu[1)] ZHANG Wu[1)] JIAN Xiaogang[1)] †

1) (School of Mechanical Engineering and Robotics, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract

First-principles calculations based on density functional theory (DFT) were performed using the DMol³ module to investigate the individual and coupled effects of Si doping and OH radicals on hydrogen abstraction from H-terminated diamond (100)-2×1 surfaces. Four representative models were constructed: the H-adsorbed pristine diamond surface (C-H), the H-adsorbed Si-doped diamond surface (Si-H), the OH-adsorbed pristine diamond surface (C-OH), and the OH-adsorbed Si-doped diamond surface (Si-OH). The adsorption energies, H-abstraction barriers, and electronic structures of these models were systematically investigated. The results show that both Si doping and OH adsorption enhance the interactions between the hydrogen-abstracting species and the diamond surfaces. The adsorption energies are −0.18, −0.41, −1.05, and −1.47 eV for the C-H, Si-H, C-OH, and Si-OH models, respectively, while the corresponding H-abstraction barriers decrease from 10.21 to 6.36, 3.54, and 2.13 kcal·mol^{-1}. Among the four models, the Si-OH model exhibits the strongest adsorption and the lowest H-abstraction barrier. A comparative analysis of the four models further reveals a non-additive coupling effect in the adsorption energetics: the combined presence of Si and OH provides an additional adsorption-energy stabilization of approximately 0.19 eV relative to the additive expectation based on their individual contributions. The H-abstraction barrier is further reduced by 1.41 kcal·mol^{-1} compared with the OH-only model.

Electronic structure analyses combining Mulliken population charges, differential charge density, and bond population analysis provide insight into the origin of the coupled effects. Si doping promotes electron transfer to the neighboring active-site C atom, while the electronegative O atom in OH further attracts electron density. This coupled charge redistribution

increases the positive charge on the surface-terminated H atom from 0.069 to 0.231 e and decreases the C–H bond population from 0.90 to 0.84, while enhancing the interaction between the surface H atom and the hydrogen-abstracting species. These changes weaken the surface C–H bond and facilitate H transfer, thereby lowering the reaction barrier. Overall, the coupled effects of Si and OH regulate the local electronic structure and surface reactivity of H-terminated diamond, providing theoretical insight into the surface reaction mechanisms involved in low-temperature CVD diamond growth under Si- and O-containing environments.

Keywords: Chemical vapor deposition, Diamond, First-principles, Si-OH coupling effects, Hydrogen abstraction

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51275358).

† Corresponding author.E-mail: jianxgg@tongji.edu.cn
The first author.E-mail: 2430361@tongji.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿