

C_2H_2 在金刚石(001)-(2×1)重构面上吸附的 分子动力学模拟

祝文军¹⁾²⁾ 潘正瑛¹⁾²⁾³⁾ 霍裕昆¹⁾

1)(复旦大学现代物理研究所基于加速器的原子物理和原子核物理开放研究实验室, 上海 200433)

2)(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海 200050)

3)(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(1998 年 4 月 13 日收到; 1998 年 5 月 25 日收到修改稿)

利用 Brenner 半经验多体相互作用势和分子动力学模拟方法, 研究了乙炔(C_2H_2)分子在金刚石(001)-(2×1)重构表面上的碰撞动力学过程与化学吸附构型的关系. 观察到 C_2H_2 在金刚石表面的 6 种吸附结构. 约 95% 的吸附呈 C_2H_2 与表面形成两个 σ 单键的形式. 讨论了轰击能量、入射位置及金刚石表面原子的空间位形对各种吸附构型形成的影响. 还给出了化学吸附过程的分子快照, 并讨论了 C_2H_2 分子与表面的能量交换关系.

PACC: 7920; 6120; 8115

1 引 言

金刚石除了其极好的硬度外, 还有许多优良的物理化学性质, 如很宽的禁带宽度, 极高的击穿场强, 很高的电子饱和速度和低介电常数, 以及良好的热导率^[1]. 这些性质使金刚石除了广泛应用于磨料和刀具制造外, 还能应用于制造高性能的半导体器件和光学器件. 低压化学汽相沉积(CVD)方法开辟了这些应用途径. CVD 金刚石薄膜从 80 年代初取得突破以来, 一直受到重视. 至今已发展了热丝 CVD, 微波等离子体 CVD(MWCVD), 直流等离子体喷射(dc arc plasma jet), 以及燃烧火焰法(flame deposition)^[2-5]等多种制备方法. 在 CVD 中, 发生在金刚石表面的碳氢基团的化学吸附是金刚石薄膜形成的关键过程. 围绕这种基本反应机制, 开展了许多实验和理论工作^[6-10]. 甲基(CH_3)和乙炔(C_2H_2)被认为是金刚石薄膜合成中起关键作用的基团^[11-15]. Huang 等人^[14]用半经验的量子力学(MNDO)方法研究金刚石生成机制, 提出了一种由 C_2H_2 生成金刚石的反应途径. Alfonso^[16]用分子动力学方法计算了 C_2H_2 在吸氢金刚石(100)面上谷位(trough)和桥位(bridge)两种吸附结构的结合能. Peploski 等人认为碳氢基团在金刚石表面的化学吸附反应是由动力学过程决定的, 并用分子动力学模拟了 C_2H_2 在金刚石(111)面上的化学吸附反应, 指出 C_2H_2 与表面形成两个 σ 单键的结合最稳定^[10]. C_2H_2 与金刚石(001)面相互作用动力学过程至今还未见报道. 此外, 由于在低压 CVD 中气体分子与表面的相互作用及反应会影响薄膜生长的效率和质量^[9], 因此对 C_2H_2 分子在金刚石表面的相互作用与化学吸附动力学过程的研究, 有助于理解 CVD 金刚石的机制.

本文用分子动力学方法从原子层次模拟了低能 C_2H_2 分子与金刚石(001)-(2×1)表面相互作用的微观动力学过程. 重点研究了分子-表面碰撞动力学与分子表面化学吸附的关系, 并探讨各种可能的化学吸附构型, 以及它们与轰击能量、入射位置及表面结构的关系.

2 计算模型

为了描述 C_2H_2 分子和金刚石表面原子间的 C—C, C—H 相互作用, 本文采用半经验的 Brenner(#2) 多体相互作用势^[17], 它是在改进 Tersoff 势^[18] 的键序函数基础上发展出来的. 体系的总势能 E_b 表示成如下形式:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})], \quad (1)$$

其中

$$V_R(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) D_{ij}^{(e)} / (S_{ij} - 1) \exp[-\sqrt{2 S_{ij} \beta_{ij}}(r_{ij} - R_{ij}^{(e)})], \quad (2)$$

$$V_A(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) D_{ij}^{(e)} S_{ij} / (S_{ij} - 1) \exp[-\sqrt{2 S_{ij} \beta_{ij}}(r_{ij} - R_{ij}^{(e)})], \quad (3)$$

$$\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2 + F_{ij}(N_i^{(i)}, N_j^{(i)}, N_{ij}^{con})/2, \quad (4)$$

E_b 为体系的总势能; $V_R(r_{ij})$ 为原子 i 与 j 间的排斥势; $V_A(r_{ij})$ 为原子 i 与 j 间的吸引势; $\bar{B}_{ij}$ 为键序函数(bond order function), 它是 Brenner 势中最富特色的部分, 它不仅能够描述 C 原子间的共轭键特性, 还能修正由于基团电子轨道的非正常重叠带来的影响. Brenner 用这个势计算了 12 种烷烃分子、13 种烯烃分子、4 种炔烃分子以及 7 种芳香烃分子的结合能, 与实验值相比, 相对误差都小于 1.5%. 用该势计算金刚石和石墨的晶体结构常数也与实验值符合很好. 它不仅能反映不同碳氢化合物分子中的共价键作用, 而且也能反映原子间共价键的形成和断裂的化学反应过程^[17]. 首先我们用该势计算了 C_2H_2 分子的结构参数, 得到 C—C 键长为 0.128 nm, C—H 键长为 0.107 nm, 分别与实验值 0.120 和 0.106 nm 符合很好, 然后用该势模拟荷能 C_2H_2 分子与金刚石(001)重构表面的相互作用.

计算中金刚石底靶由 12 层每层 64 个 C 原子组成. 整个底靶分为三部分. 第一部分是底部两层原子, 这部分 C 原子在整个动力学过程中保持固定. 第二部分是表面两层原子, 完全受 Brenner 势决定的力场作用. 第三部分是中间 8 层原子, 这部分原子用速度标度法^[19]使底靶温度维持在 300 K, 保证系统是一个正则系综(常数 NVT). 在平行于表面的 X, Y 方向上用二维

周期性边界条件. 金刚石表面结构如图 1 所示. 底靶碰撞前在 300 K 温度下弛豫 3ps 以达到热平衡, C_2H_2 垂直入射金刚石底靶, 不考虑 C_2H_2 的振动和转动, C_2H_2 的入射能量范围

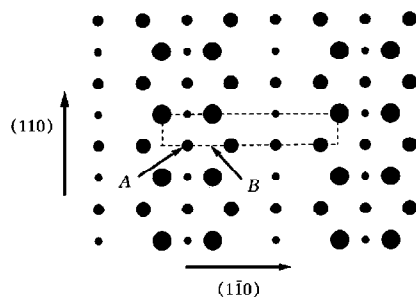


图 1 金刚石底靶顶视图 虚线所示代表 C_2H_2 入射区域, ●为金刚石表面第一层 C 原子, ●为次外层 C 原子, ●为第三层 C 原子, ●为第四层 C 原子

为 1—15 eV. C_2H_2 分子开始轰击时质心位于底靶上方 0.3 nm 处, 使分子与底靶间没有相互作用. 体系动力学方程的数值积分用 leap-frog 算法^[20]来实现, 计算步长是 0.5 fs. 每个模拟事件从分子与表面相互作用开始记录至 3 ps, 更长时间的记录观察不到明显的结构变化.

3 模拟结果与分析

3.1 随机碰撞事件, C_2H_2 在表面的吸附组态分析

为了从计算机实验研究 C_2H_2 分子在金刚石(001)-(2×1)重构表面碰撞后可能形成的各种化学吸附构型, 分子质心的入射位置在图 1 虚线所围的一个具有空间代表性的区域随机选取, 金刚石(001)-(2×1)面上任何一点都能映射到这个区域. C_2H_2 分子的空间取向随机选取, 分子入射能量固定为 10 eV. 我们共模拟了 200 次碰撞事件, 其中有 143 次未发生吸附, C_2H_2 经历非弹性碰撞过程反弹离开金刚石底靶. 在其余 57 次事件中, C_2H_2 与金刚石底靶发生化学反应, 形成新的化学键, 在表面吸附. 在大多数吸附事件中, C_2H_2 与金刚石表面形成两个 C_s —C 单键, 只有 3 次形成一个 C_s —C 单键. 与 Alfonso^[16]计算的静态吸附相比, 除了谷位和桥位两种组态结构外, 还观察到其他 4 种结构. 6 种吸附结构的原子坐标如图 2 所示. S1 和 S2 分别为与二聚体平行的谷位和桥位结构. 在 S1 结构中, C_2H_2 分别与表面同一行上两个二聚体上的两个近邻原子形成 C_s —C 单键, C_2H_2 的 C—C 键方向与 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 方向一致. 在 S2 结构中, C_2H_2 与同一个二聚体上的两个 C_s 原子形成 C_s —C 单键, C_2H_2 的 C—C 键方向也与 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 方向一致. 在 S3 结构中, C_2H_2 分别与同一列上两个二聚体同一端的两个 C_s 原子分别形成 C_s —C 单键, C_2H_2 的 C—C 键方向与 (110) 方向一致. 在 S4 结构中, C_2H_2 与表面不在同一列二聚体上的两个 C_s 原子形成 C_s —C 单键, C_2H_2 的 C—C 键方向与 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 方向斜交. 在 S5 结构中, C_2H_2 与表面同一列两个二聚体上的非近邻原子形成 C_s —C 单键, C_2H_2 的 C—C 键方向与 (110) 方向斜交. 在 S6 结构中, C_2H_2 只与表面形成一个 C_s —C 单键.

通过能量极小化方法计算了这 6 种吸附结构的结合能. 结合能定义为吸附前系统的总势能和发生吸附后系统总势能的差, 它反映了吸附的稳定程度. 6 种吸附结构中每一种发生的相对概率 P_s 和对应的结合能、结构参数见表 1. 表 1 还列出化学吸附前后表面结构参数的变化, 它表明 C_2H_2 分子的化学吸附也改变了表面稳定的二聚化结构, 增加了表面原子的活性.

对各种吸附事件的运动轨迹进行了分析, 发现除了结合能外, 金刚石 C_s 原子的空间结构、 C_2H_2 分子的空间取向及其入射位置均对吸附结构的形成有重要影响. 在发生的吸附事件中, C_2H_2 总是有一个 C 原子与金刚石 C_s 原子首先作用, 使表面二聚体的重构 π 键被打开, 同时 C_2H_2 的 C—C 三键也被打开, 使 C_2H_2 上的 C 原子与二聚体上的一个 C_s 原子形成 C_s —C 单键. 同时 C_2H_2 上另一个未参与表面反应的 C 原子出现一个悬挂键, 使该 C 原子的空间吸附活性增大. 在热运动过程中, 如果遇到 C_s 原子的作用, 较易形成另一个

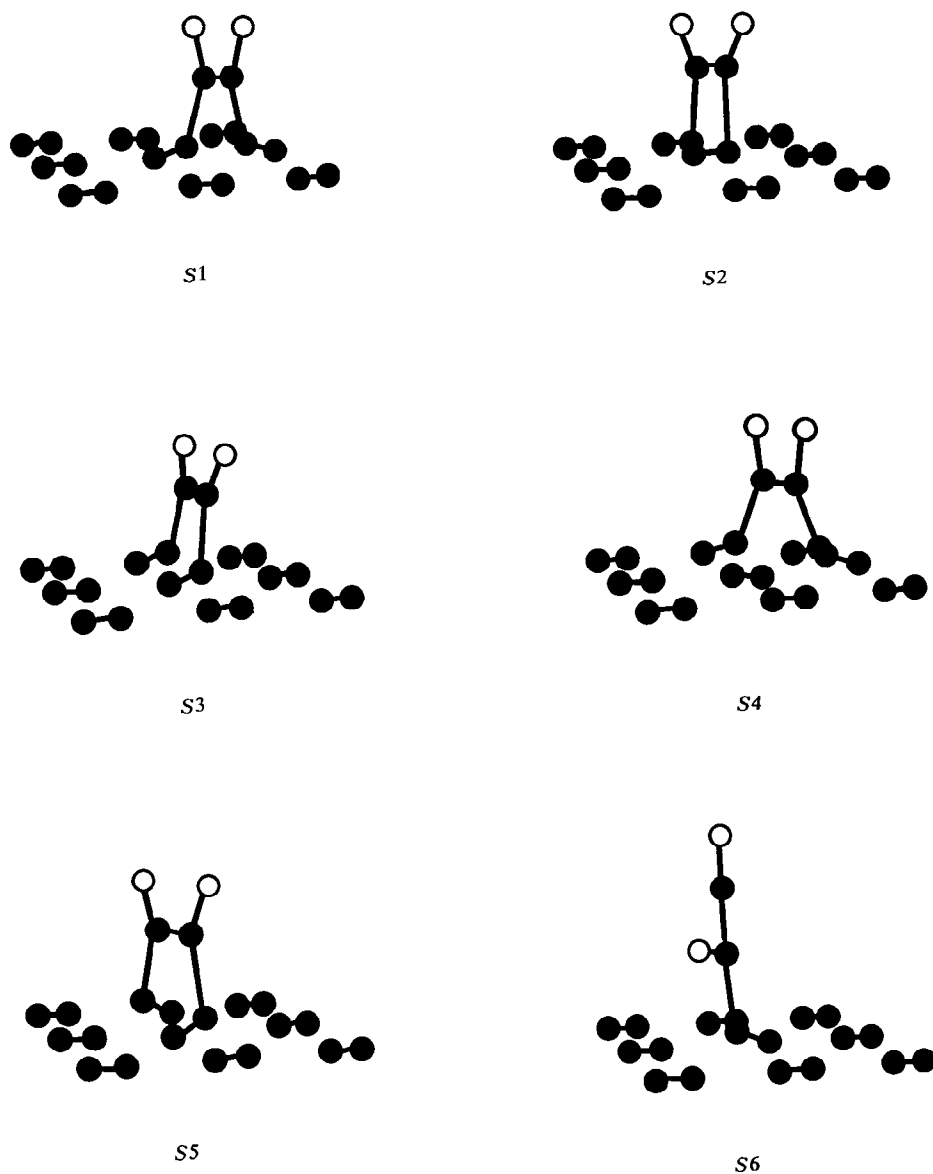


图2 C_2H_2 在金刚石表面的化学吸附构型示意图 ●为C原子,○为H原子

C_s-C 单键, 形成更稳定的结构. 因此在 3ps 的模拟时间内观察到只形成一个 C_s-C 单键吸附的概率很小. 从上述化学吸附的动力学过程分析可看出, 吸附结构的类型决定于第二个 C_s-C 单键的形成过程. 从表 1 可看出 S1(谷位)结构的结合能最高, 吸附最稳定, 但是发生吸附的概率并不是最大. 这是由于在 S1 结构中, 两个吸附位需要跨过表面二聚体间的谷, 使两个吸附位间的距离较远(见表 1), 不利于形成这种结构. 虽然 S2(桥位)和 S3结构的结合能不是最高, 但它们的发生概率最大. 这是由于在这两种结构中, 两个吸附位间的距离较近(见表1), 有利于这两种吸附结构的形成, 同时入射位置也影响吸附的结

表 1 图 2 所示 6 种吸附构型的发生概率及其结构分析

吸附构型	S1	S2	S3	S4	S5	S6
P_a	0.15	0.37	0.37	0.02	0.04	0.05
BE/eV	3.57	3.22	2.95	1.97	2.06	0.33
$r(C_s-C)/nm$	0.151	0.155	0.151	0.155	0.154	0.150
$r(C-C)/nm$	0.138	0.142	0.139	0.141	0.140	0.140
$r_0(C_s-C_s)/nm$	0.360	0.143	0.252	0.439	0.290	—
$r(C_s-C_s)/nm$	0.307	0.166	0.242	0.366	0.277	—

注： P_a 为发生的相对概率，BE 为结合能， $r(C_s-C)$ 为原子与 C_2H_2 分子中的 C 原子形成的单键键长， $r(C-C)$ 为吸附后 C_2H_2 的两个 C 原子间的键长， $r_0(C_s-C_s)$ 为反应前两个参与吸附的 C_s 原子间的距离， $r(C_s-C_s)$ 为吸附后该两个参与吸附的 C_s 原子间的距离。

构. 我们把图 1 虚线所围的入射区域分为两部分, 一部分是二聚体所在区域, 另一部分是二聚体之间的区域. 在前一个区域, 入射发生的吸附结构主要是 S2 结构和 S3 结构, 没有形成 S1 结构; 在后一个区域, 入射发生的吸附结构主要是 S1 结构和 S3 结构, 没有形成 S2 结构. 在一部分吸附事件中, C_2H_2 的 C 原子与表面两个以上的近邻 C_s 原子同时作用, 出现 S2 结构、S3 结构和 S5 结构竞争的情况, 最后都形成相对稳定的 S2 结构或 S3 结构, 说明结合能同样影响吸附结构的形成.

3.2 单次碰撞事件分析

为了清楚地分析 C_2H_2 与金刚石表面发生相互作用的动力学过程及其能量转换, 在图 1 所示的 A、B 两处特殊位置, 固定 C_2H_2 的入射方向为垂直入射, 其空间取向与入射方向一致, 轰击能量取 10 eV, 分别研究其相互作用的特征.

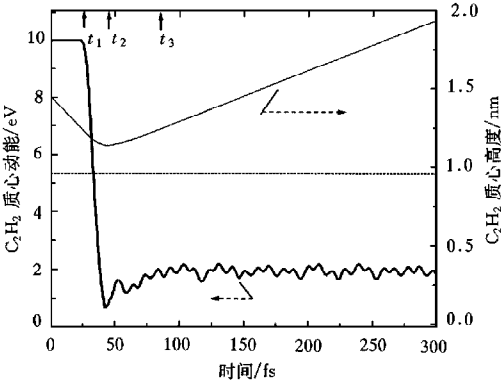


图 3 C_2H_2 的质心动能和质心高度随时间的变化 底靶最下面一层的高度为零, 虚线为表面高度(≈ 0.96 nm), 分子入射位置在 A 处, 入射能量为 10 eV

在碰撞位置 A, C_2H_2 分子发生非弹性散射. 图 3 为反弹 C_2H_2 的动能及质心位置随时间变化情况. C_2H_2 在 $t_1 = 20$ fs 时刻开始与金刚石底靶有显著的相互作用, 首先是一个 H 原子进入金刚石 C_s 原子的作用范围, C_2H_2 的动能通过 H 原子与金刚石 C_s 原子的作用和 C_2H_2 的 C—H 键的压缩, 一部分转化成金刚石底靶的形变能和 C_2H_2 的形变能, 另一部分转化成金刚石底靶的热能. 由于在位置 A, 与 H 原子作用的多个金刚石 C 原子处于对称的位置, 使 H—C—C 键角很难折叠, 阻止 C_2H_2 的 C 原子与金刚石 C_s 原子的相互作用. 经过 20 fs 的作用, 在图 3 所示的 $t_2 = 40$ fs 时刻, C_2H_2 的动能损失了 97%, 只剩下约 0.5 eV, H—C—C 键角仅折叠了 27° . 此时 C_2H_2 的 C

原子进入金刚石底靶 C_s 原子的作用范围,但剩余动能不足以使 C_2H_2 的 C 原子与金刚石底靶 C 原子进一步接近.从 t_2 时刻开始,底靶的形变恢复及 C_2H_2 的 C—H 键延伸,使一部分势能转化为 C_2H_2 的动能.经过 40 fs,在 $t_3=80$ fs 时刻, C_2H_2 脱离金刚石底靶的作用范围,获得约 1.9 eV 的动能,反弹离开金刚石底靶.

C_2H_2 分子在位置 B 轰击后,形成图 2 中 S3 稳定结构.图 4 给出从分子轰击到成键过程的原子位置快照.图 5 为位置 B C_2H_2 的动能和系统总势能随时间变化关系.入射初始状态同上述过程一致,在 $t_1=20$ fs 时刻, C_2H_2 的 H 原子开始与底靶相互作用, C_2H_2 的一部分动能通过 H 原子与底靶 C_s 原子的相互作用,转化成底靶的热能及系统的形变能.同时由于在位置 B,与 H 原子相互作用的底靶 C_s 原子位置不对称,使 H—C—C 键角迅速折叠.经过 18 fs,即在 $t_2=38$ fs 时刻, H—C—C 键角折叠为 95° ,使 C_2H_2 的 C 原子与底靶

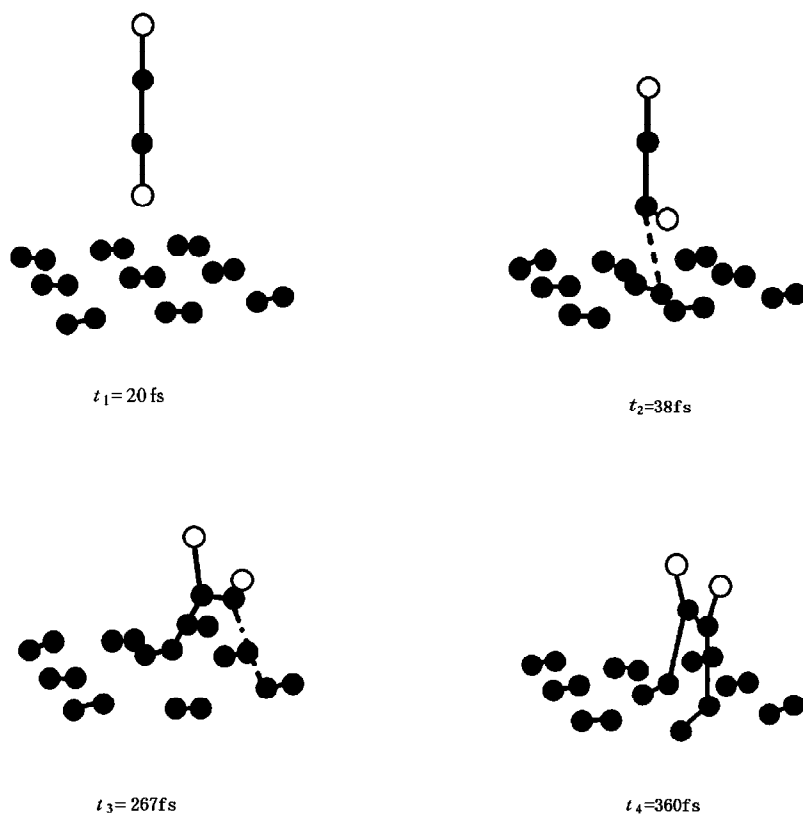


图 4 C_2H_2 与金刚石底靶相互作用的原子图 入射位置 B,入射能量为 10 eV. ●为 C 原子, ○为 H 原子,——为已形成化学键,---为有相互作用而未形成化学键

原子有相互作用.此时 C_2H_2 的动能只损失了约 50%,使 C_2H_2 的 C 原子有足够的动能与金刚石底靶原子继续接近.再经过 17 fs, C_2H_2 的 C 原子与最近邻的表面原子的距离达 0.15 nm,落入了 C—C 单键的作用势阱.随后这两个 C 原子的距离维持在 0.142 与 0.167 nm 之间谐振,形成了新的 C_s —C 单键,并使金刚石表面的重构键长由原来的 0.142 nm 伸长为

0.156 nm, 由重构双键转化为重构单键. C_2H_2 的两个 C 原子间的键长增长为 0.140 nm, $H-C-C$ 键角在 120° 的平衡位置谐振, $C-C$ 三键变成了 $C=C$ 双键, 完成了 SP 杂化向 SP^2 杂化的转变. 这时由于空间排斥, C_2H_2 的另一个 $H-C-C$ 键角折叠为 136° , 使第二个 C 原子露出一个悬空的单键, 很容易吸引表面的原子. C_2H_2 剩余的动能使该 C 原子围绕新形成的 C_s-C 单键转动. 在 $t_3 = 267$ fs 时, 该 C 原子与金刚石表面一个 C_s 原子作用, 落入 S4 结构的势阱. 由于此时 C 原子的动能较高, 得以脱离 S4 结构的势阱, 30 fs 后该 C 原子落入金刚石表面另一个重构 C_s 原子的作用势阱, 在 $t_4 = 360$ fs 时刻, 形成更稳定的 S3 结构. 此后 C_2H_2 的动能进一步下降, 与表面达到热平衡. 从图 5 可看出, C_2H_2 与金刚石表面形成两个单键后, 系统总势能随体系弛豫过程下降约 2.0 eV, 可以看出这是一个放热反应, 反应产生的热能随金刚石底靶的晶格振动而耗散.

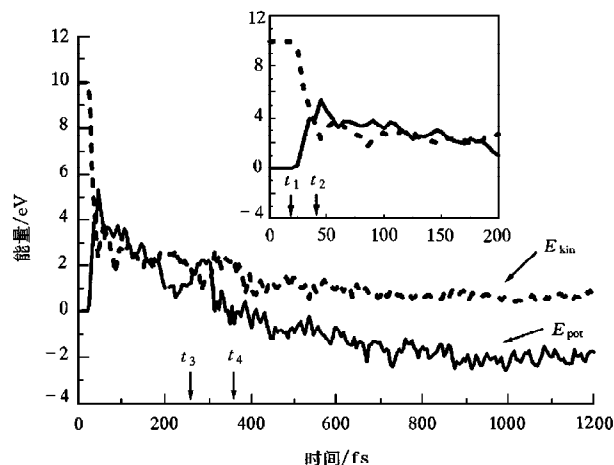


图 5 C_2H_2 的质心动能 E_{kin} 和系统相对总势能 E_{pot} 随时间的变化. 定义 $t=0$ fs 时刻的系统总势能 E_{pot} 为零, 内插图为 0—200 fs 时间变化情况, 入射位置 B, 入射能量为 10 eV

3.3 分子-表面相互作用与轰击能量的关系

为了研究轰击能量对表面吸附性质的影响, 在入射位置 B, 我们保持上述初始条件, 只改变了 C_2H_2 分子的轰击能量, 使其从 1 到 15 eV 变化, 能量间隔为 1 eV. 结果表明, 在相同入射条件下, 入射能量越高, 形成的化学吸附越稳定. 轰击能量在 9 eV 以下没有化学吸附发生, C_2H_2 分子经历非弹性碰撞过程反弹离开底靶. 轰击能量在 9 eV 时, C_2H_2 分子在底靶上吸附形成 S4 结构. 轰击能量在 10 eV 以上时, 形成更稳定的 S3 结构.

4 结 论

用分子动力学方法研究了室温条件下低能 C_2H_2 在金刚石 (001)-(2 × 1) 表面碰撞动力学过程, 得到了以下结果:

1. C_2H_2 分子的 C—C 三键的活性和金刚石(001)重构表面上二聚键的活性是形成化学吸附的重要原因. 观察到分子-表面碰撞引起的 C_2H_2 分子的 C—C 三键打开和表面二聚键打开以及 C_2H_2 与表面形成 C_s —C 单键的化学吸附过程.

2. 观察到 C_2H_2 在金刚石(001)-(2×1)表面的 6 种可能的成键结构, 其中 4 种是在静态吸附中尚未讨论的^[16]. 约 95% 的吸附结构是 C_2H_2 分子与金刚石表面形成两个 C_s —C 单键的形式, 这比 Peploski^[10]在金刚石(111)面模拟的结果(62%)高. 由于本文所用的轰击能量比 Peploski 所用的高, 说明较高的轰击能量有利于形成较稳定的吸附.

3. 入射位置以及表面原子的空间取向均能影响 C_2H_2 可否在表面吸附以及吸附的结构. 而入射分子的轰击能量对分子克服表面势垒形成稳定的化学吸附至关重要.

本文仅限于研究单个 C_2H_2 分子与金刚石表面的相互作用、可能的吸附构型及其动力学过程. 在金刚石气相沉积中, H 原子起着重要的作用, 多个 C_2H_2 分子和 H 原子与金刚石表面的作用以及其相互影响的研究正在进行中.

- [1] J. C. Angus, C. C. Hayman, *Science*, **241**(1988), 913.
- [2] T. Kawato, K. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 1429.
- [3] P. Reinke, P. Kania, P. Oelhafen, *Thin Solid Film*, **270**(1995), 124.
- [4] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 437.
- [5] M. A. Cappelli, P. H. Paul, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 2596.
- [6] B. Ruf, F. Behrendt, O. Deutschmann *et al.*, *Surf. Sci.*, **352-354**(1996), 602.
- [7] D. R. Alfonso, S. E. Ulloa, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 12235.
- [8] B. D. Thoms, J. N. Russell, Jr., P. E. Pehrsson *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100**(1994), 8425.
- [9] S. Kato, Hang-xiang Hu, *Surf. Sci.*, **357-358**(1996), 891.
- [10] J. Peploski, D. L. Thompson, L. M. Raff, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 8539.
- [11] M. Frenkach, K. E. Spear, *J. Mater. Res.*, **3**(1988), 133.
- [12] D. G. Goodwin, G. G. Gavillet, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 6393.
- [13] S. J. Harris, A. M. Weiner, T. A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1605.
- [14] D. Huang, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988), 6379.
- [15] M. Tsuda, M. Nakajima, S. Dikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**(1986), 5780.
- [16] D. R. Alfonso, S. E. Ulloa, D. W. Brenner, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 4948.
- [17] D. W. Brenner, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 9458.
- [18] J. Tersoff, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 6991.
- [19] D. Brown, J. H. R. Clarke, *Molecular Physics*, **51**(1984), 1243.
- [20] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **A159**(1967), 98.

A MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF THE CHEMISORPTION OF C_2H_2 ON THE DIAMOND(001)-(2 × 1) SURFACE

ZHU WEN-JUN¹⁾²⁾ PAN ZHENG-YING¹⁾²⁾³⁾ HUO YU-KUN¹⁾

1)(Accelerator-Based Atomic and Nuclear Physics Laboratory, Institute of Modern Physics,
Fudan University, Shanghai 200433)

2)(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

3)(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(Received 13 April 1998; revised manuscript received 25 May 1998)

ABSTRACT

The chemisorption of acetylene molecules on a reconstructed diamond(001)-(2 × 1) surface and the dynamic behavior of this reaction are studied by molecular dynamics simulation using many-body interatomic Brenner(# 2) potential. Six chemisorption configurations are observed. About 95 % of the chemisorption events involve the formation of two C—C_s bonds between the acetylene molecule and the diamond surface. The dependence of the adsorption configuration upon the binding energy, the incident energy and the position of the molecule, as well as the local spatial structure of the diamond surface are analyzed. In order to provide an intensive understanding of the chemisorption, snapshots of atomic position are provided. The energy exchange characteristics between the incident molecules and the surface are discussed.

PACC: 7920; 6120; 8115