

氢原子诱导的金刚石(111)面从(2×1)再构转变成(1×1)结构的电子结构研究*

潘必才 夏上达

中国科学技术大学物理系, 合肥 230026
1992年3月9日收到

运用从头算的 DV-X_α 方法研究了氢原子诱导的金刚石(111)面从(2×1)再构到(1×1)结构的电子结构。结果表明, 氢原子在结构转变中的作用是首先使(2×1)结构中的 Pandey π 键畸变, 进而破坏 (sp³ 杂化键 + Pandey π 键) 结构, 促使 sp³ 杂化键的形成。

PACC: 7300; 3120H

一、引言

实验上发现, 在低于 900°C 左右的温度时, 金刚石(111)面呈(1×1)结构, 当升温至 900°C 以上, 则出现(2×2)/(2×1)结构^[1]。实验和理论均对此(2×1)结构进行了较多的研究, 其中, Pandey 提出了 π 键链结构模型^[2](如图 1), 认为金刚石(111)-(2×1)表面的最顶层碳原子具有石墨的性质, 该层原子间由 σ 键和 π 键所键连, 这一结构模型已为许多实验和理论结果所证实^[3-6]。

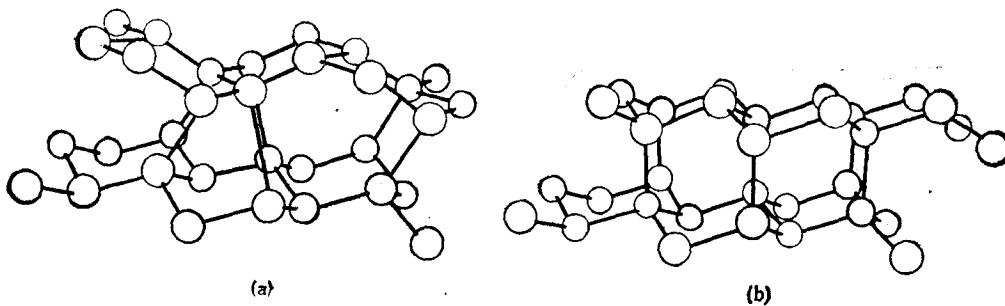


图1 金刚石(111)面(2×1)Pandey π 键链结构模型(a)和(1×1)结构模型(b)

人们又发现, 若将氢吸附于上述的金刚石(111)-(2×1)表面, 则发生由(2×1)变成(1×1)的结构转变^[7,8]。显然, 研究这种氢原子诱导的金刚石(111)面从(2×1)再构到(1×1)结构的转变具有很重要的意义, 这不仅关系到有效地使用金刚石膜, 而且便于进一步弄清化学汽相外延 (CVD) 技术制造金刚石薄膜过程中氢的作用。本文从结合能

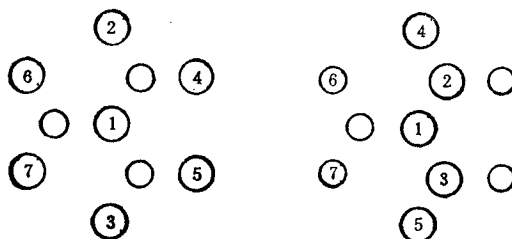
* 中国高技术研究发展计划(863 计划)资助的课题。

的角度出发,运用 DV-X_α方法^[9,10]对实验中有关的簇团进行了理论计算,计算结果不仅证实了吸附氢原子会导致金刚石(111)-(2×1)再构转变成(1×1)结构的实验事实,而且对结构转变过程中氢的作用进行了解释。

二、理论计算

对金刚石(111)-(2×1)和(1×1)结构,均选用10个碳原子来模拟表面结构,如图2所示。在计算中,(1×1)结构中碳原子间的键长取金刚石体相结构参数,而(2×1)簇团中的结构参数取自低能电子衍射(LEED)的计算结果^[11]。

首先计算图2中对应两种结构的簇团(a)和(b)的结合能^[1],其计算值分别为74.26和75.75eV,说明(2×1)再构比(1×1)结构稳定。这与文献[5]所计算的总能的结果是一致的。其次,分别在(1×1)和(2×1)两衬底上依次吸附1,3,5,7个氢原子,所有的吸附均为顶位吸附(如图2)。计算出每一吸附情况下的簇团的结合能曲线,如图3所示。图3中*l*为吸附的氢原子距表面第一层碳原子的高度,计算中调节*l*以获得相应的Cluster的最大结合能。



(a) (1×1)结构的簇团 (b) (2×1)结构的簇团

图2 簇团模型俯视图

○ 第一层碳原子; ○ 第二层碳原子

氢原子顶位吸附的方式

吸附的氢原子数目	顶位碳原子编号
1	1
3	1,2,3
5	1,2,3,4,5
7	1,2,3,4,5,6,7

三、结果与讨论

分析图3结合能曲线,不难发现,当吸附1个氢原子和3个氢原子时,仍维持金刚石(111)-(2×1)再构,当吸附5个和7个氢原子时,(1×1)的结构比(2×1)的稳定。这一结果表明,在氢原子的诱导下金刚石(111)面确实发生结构上的转变,这与实验结果一

1) 结合能的定义为各自由原子的总能之和与形成簇团后的总能之差。

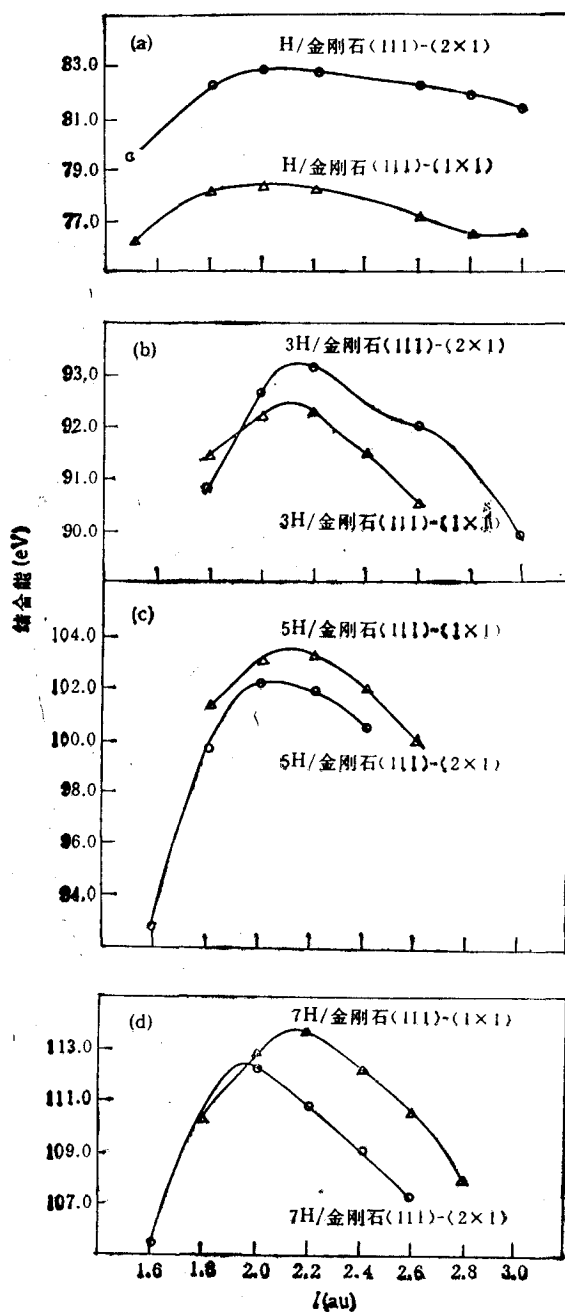


图 3 结合能曲线

致¹⁰⁾。

同时,也注意到图 3 的 8 条结合能曲线中,每一曲线的最大值所对应的 C—H 键长均在 1.1 \AA 附近,该值与甲烷中的 C—H 键长相同,这是可以理解的,是合理的。

图 4 为图 2 中的第二号碳原子 C(2) 的电荷转移量与吸附的氢原子数的关系。图 4 中曲线显示出在吸附氢的过程中, C(2) 获得负电荷,这意味着该碳原子与周围原子所

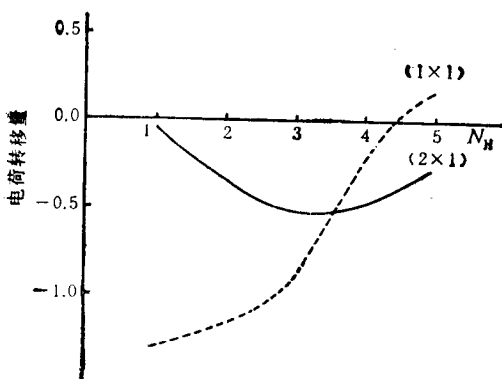


图4 图2中的第2号碳原子 C(2) 的电荷转移量与吸附的氢原子数的关系

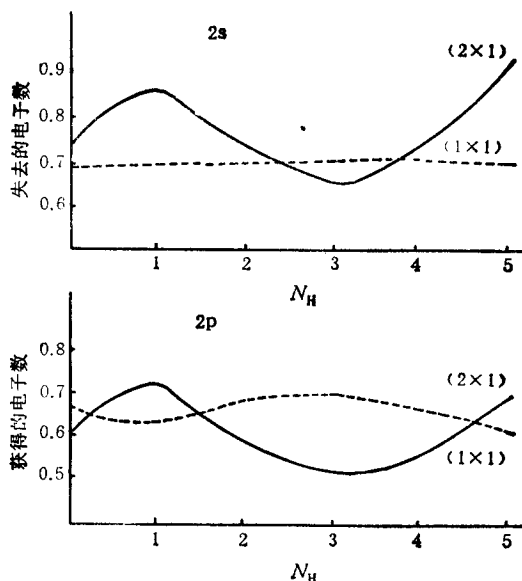


图5 图2中的第2号碳原子 C(2) 的 2s 轨道和 2p 轨道分别失去和获得的电子数随吸附的氢原子数的关系

成的键中含有一定成分的离子键。但由于金刚石结构中的 C—C 键主要是共价键, 离子键的成分很少, 所以这种离子性主要是由 C—H 键产生。如所周知, C—H 间也是在形成共价键时比形成离子键时能量下降更多, 因此, 在 (1×1) 和 (2×1) 结构中, C(2) 表现出的离子性越小, 所对应的结构越合理。由图 4 显见, 当吸附的氢原子数低于 3.7 时, C(2) 在 (2×1) 结构中的离子性比在 (1×1) 中的小, 当吸附的氢原子数大于 3.7 时则反之。这说明, 随着氢原子吸附量的逐渐增加, C(2) 的电荷分布发生变化, 同时表面结构由最初的 (2×1) 再构变成 (1×1) 结构, C(2) 的位置从位于 (2×1) 结构中的第一层下沉至 (1×1) 结构中的第二层。

下面讨论吸附的氢对碳原子 C(2) 的价电子数分布的影响。对于碳, 无论是形成 sp^3 杂化还是形成 sp^2 杂化 + Pandey π 键, 原价电子组态 $2s^2 2p^2$ 中的一个 2s 电子都基本上被激发至 2p 轨道, 形成 $2s^1 2p^3$ 的价态, 即 2s 轨道上失去约一个电子, 2p 轨道上获得约一个电子。图 5 示出在不同数量的氢原子的吸附作用下, C(2) 的 2s 轨道失去的和 2p 轨道获得的电子数的变化曲线。对 (1×1) 结构, 不同量氢对 C(2) 的 2s 和 2p 的电荷分布的影响较小, 2s 轨道上失去的电子数始终为 0.7 左右, 2p 轨道上获得的电子数也基本在 0.7 左右, 几乎与清洁的 (1×1) 结构中的情形相同, 这说明, 氢对 sp^3 杂化的 (1×1) 结构作用很弱。但在 (2×1) 结构中, C(2) 失去的 2s 电子数和 2p 轨道所获得的电子数随氢吸附量的增加几乎呈同步的变化, 氢对 sp^2 + Pandey π 键结构的作用很强。当吸附的氢原子数达到 2 左右时, (2×1) 结构中 C(2) 价轨道所失去的 2s 电子数和 2p 轨道所得到的电子数已开始比 (1×1) 结构中相应的电子数少, 当吸附的氢原子数达到 3 左右时, 少得最多。

据此, 可以对氢吸附导致结构转变作如下理解:

金刚石(111) - (2 × 1)表面中,最顶层的碳原子,例如 C(2),由相邻的表层碳原子间的 sp^2 杂化 σ 键和 Pandey π 键所键连, C(2) 及其近邻表层碳原子的各一个 P_z 电子填充到 Pandey 大 π 键中,为所有这些碳原子所共有,形成很低的能态. 一个氢原子引进到 Cluster(b) 顶位后,游离的氢原子对体系的总能量不利,要与表面碳原子成键,并使 Pandey π 键畸变: 图 5 中,吸附氢原子数为 1 时, C(2) 的 $2s \rightarrow 2p$ 转移电子数比原来更多,就是这种畸变的一个表现,但当吸附了更多氢 (C(2) 原子的顶位也有氢) 时, C(2) 原子的成键状态反向 s^2p^2 组态退化,它与近邻的结合变得脆弱;而当吸附足够量的氢原子后,这种 sp^2 杂化 + π 键结构就被彻底破坏,顶层碳原子间的距离增大,并同时导致碳原子的成键模式变成 sp^3 杂化,实现(2 × 1)向(1 × 1)的结构转变.

- [1] B. B. Pate, P. M. Stefan, C. Binns, P. J. Jupiter, M. L. Shck, I. Lindau and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(1981), 349.
- [2] K. C. Pandey, *Phys. Rev.*, B25(1982), 4338.
- [3] B. B. Pate, *Surf. Sci.*, 165(1986), 83.
- [4] T. Derry, L. Smit and J. F. Van Der Veen, *Surf. Sci.*, 167(1986), 502.
- [5] D. Vanderbilt and S. G. Louis, *Phys. Rev.*, B36(1984), 6118.
- [6] Glenn D. Kubiak and Kurt W. Kolasinski, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(1988), 814.
- [7] A. V. Hamza, G. D. Kubiak and R. H. Stulen, *Surf. Sci.*, 206(1988), L833.
- [8] H. Namba, M. Masuda and H. Kuroda, *Appl. Surf. Sci.*, 33/34(1988), 187.
- [9] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, B2(1970), 2887.
- [10] D. E. Ellis *et al.*, *Phys. Rev.*, B28(1983), 2697.
- [11] Erik C. Sowa, Glenn D. Kubiak, Richard H. Stuijen and Michel A. VanHove, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(1988), 832.

INVESTIGATION OF ELECTRONIC STRUCTURE IN THE HYDROGEN-INDUCED STRUCTURAL TRANSITION FROM DIAMOND C(111)-(2×1) TO (1×1)

PAN BI-CAI XIA SHANG-DA

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

(Received 9 March 1992)

ABSTRACT

The electronic structure of diamond C(111) surface during transition from (2×1) reconstruction to (1×1) structure induced by adsorbed hydrogens is studied using ab initio DV-X α method in this paper. The result shows that the role of adsorbed hydrogen in the structural transition is firstly distorting the Pandey π -bond in the (2×1) reconstruction, then breaking the (SP³-hybrid + Pandey π -bond) structure and forming the sp³-hybrid bonds.

PACC: 7300; 3120H