

非晶碳结构建模和电子结构的第一性原理研究^{*}

高 巍¹⁾ 朱嘉琦^{1)†} 牛 丽¹⁾ 韩杰才¹⁾ 代宝昌²⁾

1) 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150080)

2) 大庆油田建设集团安装公司, 大庆 163416)

(2007 年 3 月 10 日收到, 2007 年 5 月 25 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用了一种更为精确的交换相关泛函 OLYP(OPTX + LYP), 对密度范围从 2.0 到 3.2 g/cm³ 的非晶碳进行结构建模. 模拟得到的 5 个碳网络结构无论从径向分布函数还是 sp³ 含量都与实验符合得很好. 对非晶碳电子结构的研究表明费米能级附近的电子态密度主要是 sp² 碳原子的贡献. 随着密度的增加, sp³ 碳原子增加, 费米能级附近的态密度越来越小. 小环结构增加了费米能级附近的电子态密度, 缺陷态在费米能级形成尖峰, 使带隙大大降低.

关键词: 非晶碳, 密度泛函理论, 电子结构

PACC: 6185, 7115M, 7320A

1. 引 言

非晶碳(a-C), 尤其是四面体非晶碳(ta-C), 具有极其优异的物理化学性质: 硬度高、杨氏模量高、摩擦系数小、耐磨损、抗化学腐蚀、生物相容性好、光学带隙宽, 并且红外透过. 非晶碳可以作为工具的保护膜、红外窗口材料、生物材料和场发射阴极材料, 并可以应用于微机电系统^[1-6].

对于非晶碳原子尺度的结构研究还无法通过实验获得, 分子动力学是模拟非晶碳结构的一种非常有效的方法. 根据描述原子间的相互作用分为经验势、紧束缚近似、密度泛函理论、蒙特卡罗和混合方法. Tersoff^[7]势是一种通过拟合石墨和金刚石的弹性常数来实现的参数化方法, 这种方法简单而有效. Kaukonen 和 Nieminen^[8]用 Tersoff 多体势在模拟类金刚石薄膜生长方面取得了一些成功. Kelires^[9,10]使用 Tersoff 势混合蒙特卡罗退火算法建立了 a-C 模型. Brenner^[11]势在模拟低密度 a-C 结构时表现得不错, 但是在模拟高密度 ta-C 结构时与实验结果偏差较大. 依靠环境的经验势(EDIP)^[12]是一种较新的经验势, 与密度泛函相比表现出一致性, 但是在模拟高密度 ta-C 时仍然低估 sp³ 含量. 紧束缚近似分子动力学(TBMD)常常用于进行电子结构的研究, 当然也

可以用于结构建模. Wang 和 Ho^[13-15]最早采用 TBMD 进行结构建模并取得了一系列成效, 然而得到的结构与实验相比 sp³ 含量偏低. Mathioudakis 等^[16]采用依靠环境的紧束缚近似(EDTB)得到的结果优于先前的 TBMD 方法, 并且发现有三个原子组成的小环, 小环结构此前仅仅在基于第一性原理的模拟中才能得到. Frauenheim 等^[17]采用基于密度泛函框架确定参数的非正交紧束缚(NOTB)方法得到密度从 2.0 g/cm³ 到 3.5 g/cm³ 的一系列碳网络结构, 相应的 sp³ 含量从 9% 增加到 88%. 从头算分子动力学是一种最精确的、具有可移植性和体现物理本质的方法. Galli 等^[18]使用第一性原理分子动力学得到了低密度(2.0 g/cm³)的非晶碳结构, 并对其电子结构进行了研究. Marks 等^[19,20]用 CPMD 方法得到了高密度的 ta-C, 在密度 2.9 g/cm³ 得到了 sp³ 含量 65% 的结构, 径向分布函数与实验符合得很好, 与此前的模拟结果相比, 与实验最为接近. 其中一个重要的发现是模拟结构中有三个原子组成的小环.

本文采用基于密度泛函理论的分子动力学方法, 对不同密度的非晶碳进行结构建模, 并进行显微结构和电子结构研究. 由于本文采用了一种更为精确的交换相关泛函 OLYP(OPTX + LYP)^[21], 得到了与实验更为接近的结果.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50602012)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: zhujq@hit.edu.cn

2. 计算方法

本文采用的是快速“液体-淬火”方法,模拟过程采用基于第一性原理的 CPMD^[22,23]方法.平面波截止能量是 40 Ry,时间步长 3 a.u.(0.072 fs).密度泛函理论计算的准确性在很大程度上取决于交换相关泛函的精确性,尤其对于非晶碳这样复杂的结构来说,交换相关泛函的选择对计算的准确性至关重要. BLYP 曾被非常成功的应用于 a-C 的模拟^[24,25], OLYP 是一种新的交换相关泛函,有研究^[26-28]表明 OLYP 类似于 BLYP,甚至超过 BLYP.本文即采用 OLYP 进行结构建模.

整个模拟过程分为四个部分:自发熔化过程、液体平衡过程、非平衡冷却过程和固体平衡过程.每个模型包含 64 个碳原子在一个简单立方晶胞内,在 x, y, z 三个方向周期排列,在模拟过程中单元胞体积始终保持固定(即保持密度不变).最初碳原子均匀分布在晶胞内,然后给一个小的随机位移 0.02 nm,这样的结构是极其不稳定的,会发生自发熔化.自发熔化过程不采取任何动力学调整,在 0.05 ps 内温度从 0 K 迅速升高到 5000 K,然后开始进行液体平衡过程.在液体平衡过程中离子温度和假想电子动能通过 Nosé^[29]温度调节方法控制,这个过程持续 0.5 ps 以保证液体充分扩散.在非平衡冷却过程中体系温度在 0.5 ps 内从 5000 K 随时间按指数方式降到 300 K,离子温度通过限定速度算法,假想电子动能仍然采用 Nosé 温度调节方法控制.采用这样快速的淬火过程并非仅仅为了适应计算的需要,也是符合真实物理过程的, Marks^[30]即通过三个模型证明了这一点.固体平衡过程对离子和电子的温度控制与液体平衡过程是一样的,平衡时间为 0.5 ps.在模拟初期通过改变晶胞尺寸,重复上述四个过程得到不同密度的结构.电子态密度的计算采用的是基于密度泛函理论的 Castep^[31]软件包,采用的交换相关泛函是广义梯度近似(GGA)中的 PBE^[32],截止能量为 240 eV, K 点网格设定为 $3 \times 3 \times 3$.

3. 计算结果

3.1. 显微结构

通过使用 CPMD,建立了五个不同密度(2.0,

2.3, 2.6, 2.9 和 3.2 g/cm³)的非晶碳网络结构.定义两原子成键的截止距离是 0.18 nm,这个距离由碳原子半径和径向分布函数决定.径向分布函数提供了模拟液体和无序固体的结构信息,并且可以和中子衍射数据相比较.径向分布函数用下式表示:

$$\chi(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0],$$

其中 $\rho(r)$ 为距离任意一个原子半径为 r 的球面上的原子数密度, ρ_0 为整个体系的平均原子数密度.

从峰的位置和形状来看,模拟结构的径向分布函数和实验数据符合得都比较好,如图 1(f)所示,其中点线是实验结果^[33].

模拟与实验测定的密度和 sp^3 含量的关系如图 2 所示.图 2(a)是模拟结果与实验测定值^[34-37]的比较,图 2(b)是我们使用 OLYP 势与其他模拟方法^[24]的比较.在同样的密度下,OLYP 势得到的结构中碳原子 sp^3 含量高于其他用第一性原理、紧束缚近似和半经验方法得到的结果,也更接近于实验值.

表 1 列出了一些重要的结构信息,表 1 中的模型 A 至 E 对应于图 1(a)至(e).在所有的结构中,没有孤立的原子或者原子链.低密度(2.0 g/cm³)的碳网络结构主要由 sp^2 碳原子、一部分 sp^3 碳原子和少量的 sp^1 碳原子构成,平均配位数是 3.1.在这样低密度的碳网络结构中, sp^2 碳原子形成长链和大环,结构比较松散.随着密度增加,结构变得比较致密,大环逐渐减少, sp^2 碳原子长链也被 sp^3 碳原子打断.当 sp^3 含量比较高时, sp^2 碳原子链无法贯穿整个结构,只能以短链或者成对的形式出现.当密度超过 2.6 g/cm³,结构主要由 sp^3 碳原子组成,并且没有 sp^1 碳原子存在.当密度达到 3.2 g/cm³ 时,平均配位数为 3.8, sp^3 含量达到了 84.4%.表 1 总结了这些模型的键长、键角和配位数等结构属性.随着密度的增加,平均键角变小,平均配位数增加.在不同密度的碳网络结构中都发现有 3 个原子和 4 个原子组成的小环.小环结构最初由 Marks 等^[19]在基于第一性原理的模拟中发现,后来 Mathioudakis 等^[16]用考虑成键环境的紧束缚近似方法(EDTB)也发现了小环,但直到目前还无法用实验验证非晶碳结构中是否存在小环.在 Marks 的研究中,组成小环的原子都是 sp^3 碳原子,在我们的模型中,发现有少量 sp^2 碳原子也存在于小环结构中.小环结构是令人感兴趣的,Gambirasio 和 Bernasconi^[38]在理论上阐述了掺硼四面体非晶碳的去应力机理,即硼的掺杂促使小环打开. sp^3 配位的碳原子的键角通常是

109.5° ,例如金刚石 ; sp^2 配位的碳原子的键角通常是 120° ,例如石墨 . 而非晶碳的键角会有较大偏差 , 不同密度结构的键角的分布情况如图 3 所示 . 三个

原子组成的环键角在 60° 左右 , 四个原子组成的环键角在 90° 左右 , 还有一些键角大于 140° , 这些异常键角使结构更加无序 .

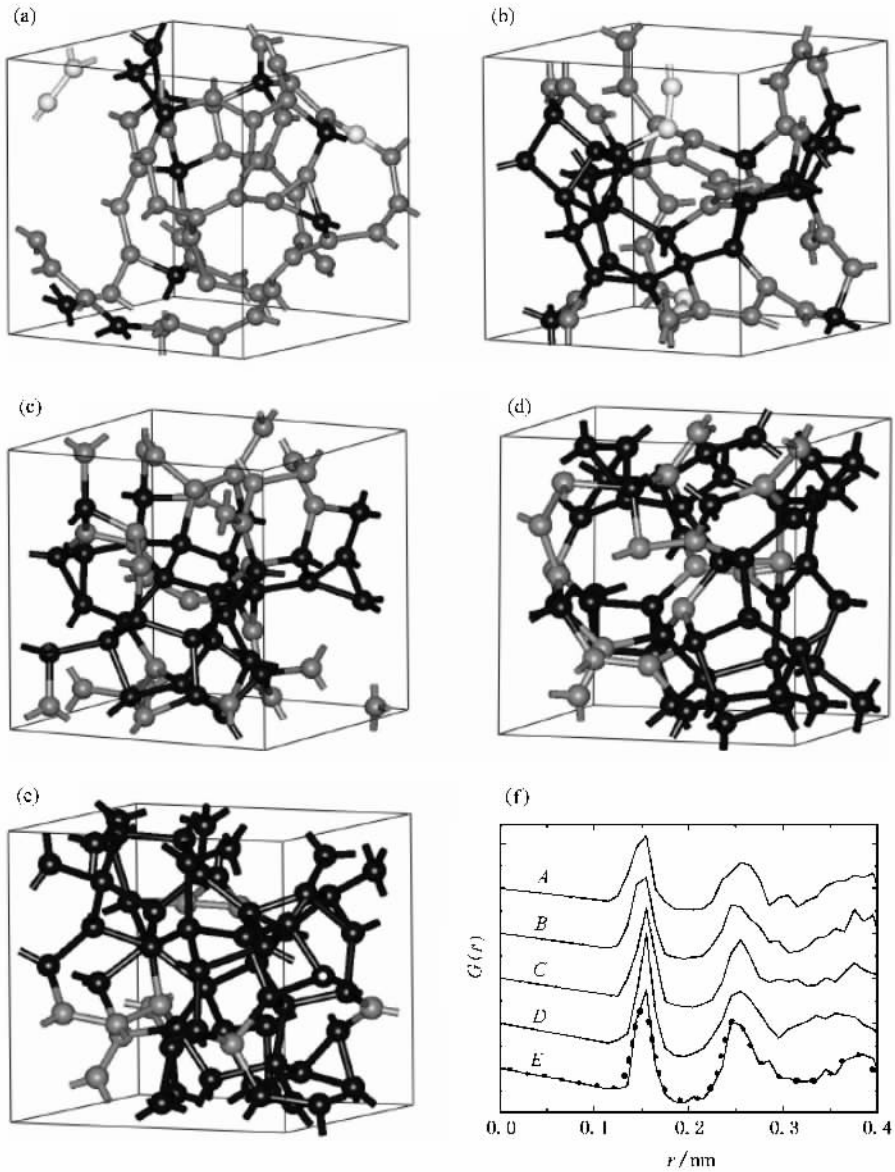


图 1 结构模型和径向分布函数 (a)–(e) 对应于表 1 中模型 A–E 的碳网络结构(黑色表示 sp^3 碳原子 , 灰色表示 sp^2 碳原子 , 白色表示 sp^1 碳原子) (f) 原子径向分布函数

表 1 模拟结构的总结

模型	密度(g/cm^3)	键长/nm	键角($^\circ$)	配位数			
				2	3	4	平均
A	2.0	0.151	116.0	1.7	78.1	17.2	3.1
B	2.3	0.151	112.4	6.2	50.0	43.8	3.4
C	2.6	0.154	111.7	0	50.0	50.0	3.5
D	2.9	0.156	109.5	0	28.1	71.9	3.7
E	3.2	0.153	109.5	0	15.6	84.4	3.8

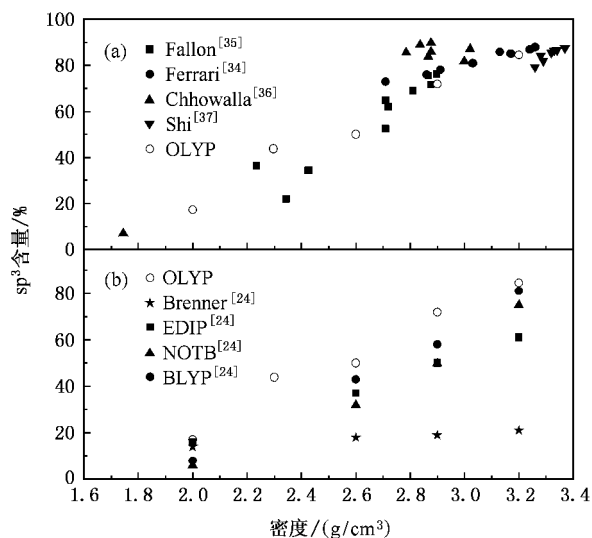


图2 sp^3 含量与密度的关系 (a)模拟和实验结果的比较 (b) 几种模拟方法的比较

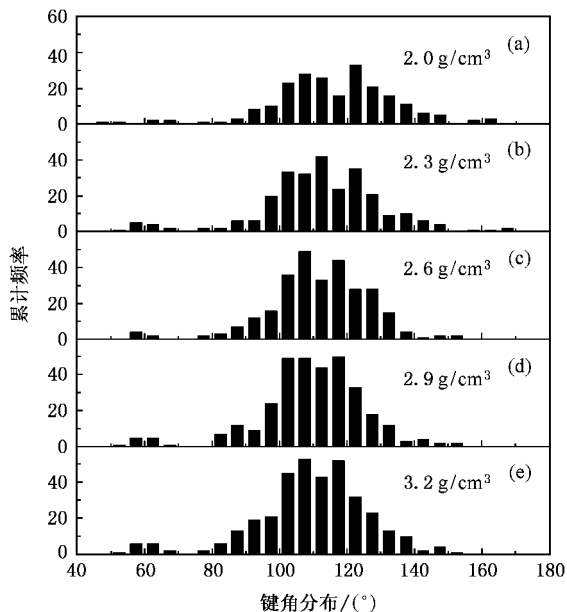


图3 模拟结构的键角分布

3.2 电子结构

非晶碳有三种杂化形态:主要是 sp^3 、 sp^2 和少量的 sp^1 。 sp^3 仅仅有 σ 键, sp^2 和 sp^1 除了有 σ 键还有 π 键。 σ 键和 π 键在电子结构上有很大的不同, σ 键仅与邻近原子相互作用, π 键作用范围通常超过一个原子形成彼此联系的系统,例如苯环结构。除了有多种原子杂化形态,非晶碳与晶体结构在电子态方面也有很大不同。非晶结构的电子态或者是扩展态,

或者是定域态。在非晶碳中,能态中间和带尾是定域态的,定域态和扩展态的分界叫做迁移率边。带隙不再是完美的禁带,而是包含了定域态。迁移率隙定义为价带和导带迁移率边的能级差。在 a-Si:H 中, E_{04} 带隙、 T_{auc} 带隙和迁移率隙差不多是同一值,然而对于 a-C:H 或者 ta-C, E_{04} 带隙总是高于 T_{auc} 带隙,迁移率隙更是远宽于光学带隙^[39]。这是由于非晶碳结构有很强的定域态造成的,光学带隙仅仅由电子态密度决定,而迁移率隙受控于定域态。

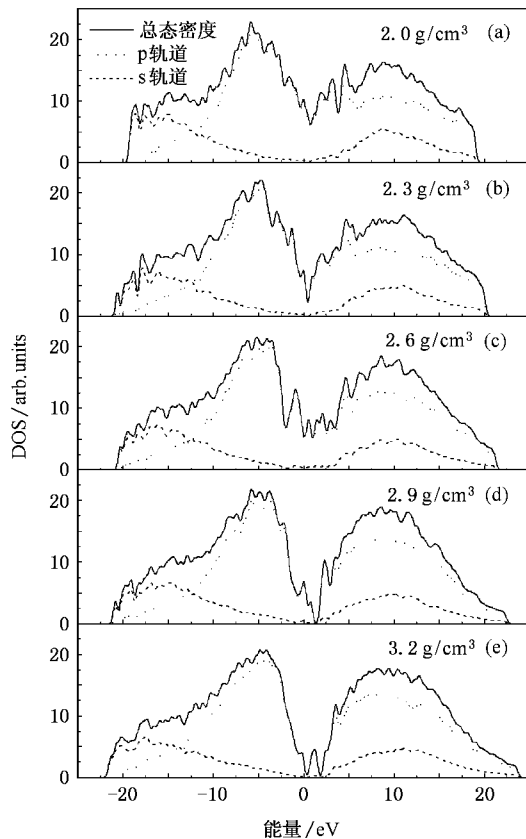


图4 总的和分波电子态密度

不同密度非晶碳的电子态密度(DOS)如图4所示,费米能级设定在 0 eV,其中实线是总的态密度,虚线是 s 轨道分波态密度,点线是 p 轨道分波态密度。如预期所料,在所有模型中,费米能级附近有电子态,并且随着密度增加,费米能级附近电子态逐渐减少。通过计算 sp^2 碳原子和 sp^3 碳原子的局域态密度(LDOS)可知,费米能级附近的电子态主要是 sp^2 碳原子的贡献,如图 5(a)所示,这可以作为高 sp^3 含量的非晶碳在费米能级附近有较少电子态的一个原因。对一些特殊的 sp^3 碳原子进行研究发现,相比多个原子组成的大环,在三个原子和四个原子组成

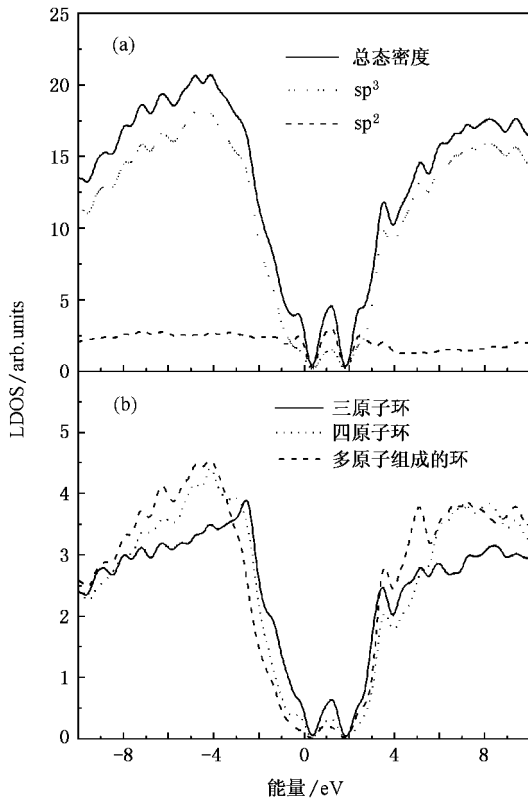


图 5 局域电子态密度

的小环结构中,对费米能级附近电子态密度有更大的贡献,如图 5(b)所示. 非晶碳的力学性能由 σ 键的成键态和反键态决定,而电子性能由 π 键决定. 在研究电子和光学性质的时候我们更关心 π 键的成键态和反键态. 缺陷对减少光学带隙有最重要的贡献,因为悬挂键的存在使电子态在费米能级位置有一个峰位,有大量的实验证实缺陷会大大减少 a-C (a-C:H) 的光学带隙^[11]. Teo 等^[40]即通过真空退火来减少缺陷,同时保持高 sp^3 含量的办法得到了目前最高带隙的 ta-C. 在高密度的 ta-C 结构中,仅仅存在短的 sp^2 碳原子链和成对的 sp^2 碳原子,缺陷即为孤立的 sp^2 碳原子和奇数个 sp^2 碳原子组成的链,实际上它们都是 sp^3 悬挂键,这样缺陷原子的局域电子态密度特征是一个尖峰跨过费米能级,而典型的碳原子三配位结构中,成对的 sp^2 碳原子的 $\pi-\pi^*$ 峰位差是 4 eV 左右,如图 6 所示.

共价固体的表面原子会产生断裂键或悬挂键. 对于晶体硅,表面重构会移除一些悬挂键. 在理想的硅(111)表面,悬挂键位于第二近邻原子. 表面重构使悬挂键移到最近邻原子,然后相互成键,这样的情况也会发生在金刚石(111)表面. 在硅(100)面,

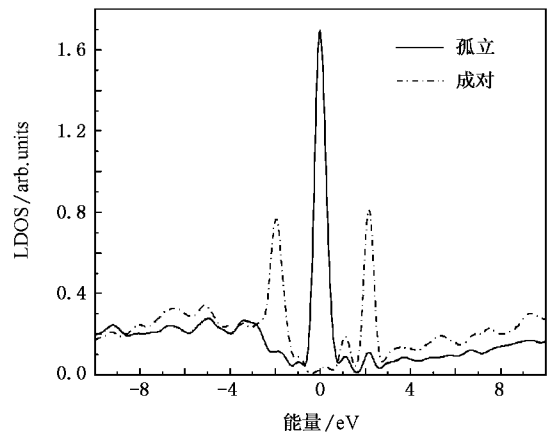
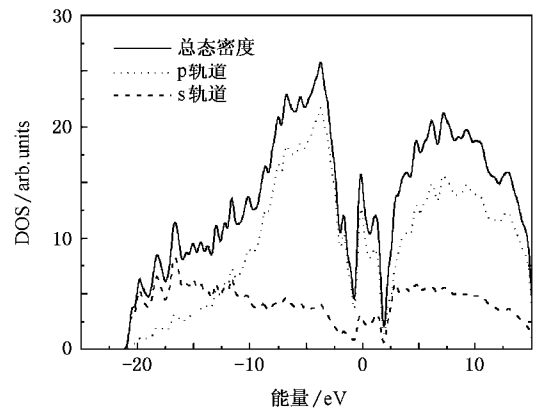
图 6 sp^2 碳原子电子态密度

图 7 表面电子态密度

每个原子有两个悬挂键,表面重构使悬挂键重新成对. 四面体非晶碳的表面也会产生一定数量的断裂键. 模拟显示它们重构过程通常形成三配位的六原子环^[41]. 虽然表面重构会降低不饱和键的数量,然而与内部相比,表面不饱和键的数量远大于内部结构. 如前面所述,不饱和键产生缺陷态的特征是在费米能级产生电子态. 因此,表面的费米能级附近电子态密度远高于体结构. 采用层晶(slab)模型来模拟表面,真空层厚度为 1 nm,得到模型 E 的表面电子态密度,如图 7 所示.

4. 结 论

采用基于第一性原理的 CPMD 方法对不同密度的 a-C 进行了结构建模与电子结构研究. 从原子的径向分布函数和碳原子的配位情况来看,几个密度下的模型都与实验符合得很好. 对非晶碳电子结构

的研究表明:费米能级附近的电子态密度主要是 sp^2 碳原子的贡献,随着密度的增加, sp^3 碳原子增加,费米能级附近的态密度越来越小,与实验得到的光学带隙随 sp^3 含量增加而增加相一致.在三个原子和

四个原子组成的小环结构中,对费米附近电子态密度有更大的贡献,这样的结构会使带隙略为降低.孤立 sp^2 碳原子形成缺陷态,其特征是一个尖峰横跨费米能级,缺陷态的大量存在会大大降低带隙.

- [1] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **37** 129
- [2] Lifshitz Y 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1659
- [3] Zhu J Q, Wang J H, Meng S H, Han J C, Zhang L S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1150 [in chinese] 朱嘉琦、王景贺、孟松鹤、韩杰才、张连生 2004 物理学报 **53** 1150]
- [4] Lu Z L, Wang C Q, Jia Y, Zhang B L, Yao N 2007 *Chin. Phys.* **16** 843
- [5] Xu J, Huang X H, Li W, Wang L, Chen K J 2002 *Chin. Phys.* **11** 502
- [6] Liu D P, Liu Y H, Chen B X 2006 *Chin. Phys.* **15** 575
- [7] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879
- [8] Kaukonen H P, Nieminen R M 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 620
- [9] Kelires P C 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1829
- [10] Kelires P C 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2460
- [11] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [12] Marks N A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 035401
- [13] Wang C Z, Ho K M, Chan C T 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 611
- [14] Wang C Z, Ho K M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1184
- [15] Wang C Z, Ho K M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12429
- [16] Mathioudakis C, Kopidakis G, Kelires P C, Wang C Z, Ho K M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 125202
- [17] Frauenheim T, Blaudeck P, Stephan U, Jungnickel G 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4823
- [18] Galli G, Martin R M, Car R, Parrinello M 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 555
- [19] Marks N A, McKenzie D R, Pailthorpe B A, Bernasconi M, Parrinello M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 768
- [20] Marks N A, McKenzie D R, Pailthorpe B A, Bernasconi M, Parrinello M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9703
- [21] Handy N C, Cohen A J 2001 *Mol. Phys.* **99** 403
- [22] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [23] Blöchl P E, Parrinello M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 9413
- [24] Marks N A, Cooper N C, McKenzie D R, McCulloch D G, Bath P, Russo S P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075411
- [25] Merchant A R, McKenzie D R, McCulloch D G 2001 *Phys. Rev. B* **65** 024208
- [26] Hoe W M, Cohen A J, Handy N C 2001 *Chem. Phys. Lett.* **341** 319
- [27] Baker J, Pulay P 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 1441
- [28] Xu X, Goddard W A 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 40
- [29] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [30] Marks N A 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2441
- [31] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Gilkes K W R, Gaskell P H, Robertson J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12303
- [34] Ferrari A C, Libassi A, Tanner B K, Stolojan V, Yuan J, Brown L M, Rodil S E, Kleinsorge B, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 11089
- [35] Fallon P J, Veerasamy V S, Davis C A, Robertson J, Amaratunga G A J, Milne W I, Koskinen J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4777
- [36] Chhowalla M, Robertson J, Chen C W, Silva S R P, Davis C A, Amaratunga G A J, Milne W I 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 139
- [37] Shi X, Tay B K, Tan H S, Zhong Li, Tu Y Q, Silva S R P, Milne W I 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7234
- [38] Gambirasio A, Bernasconi M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12007
- [39] Chen C W, Robertson J 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **230** 602
- [40] Teo K B K, Ferrari A C, Fanchini G, Rodil S E, Yuan J, Tsai J T H, Laurenti E, Tagliaferro A, Robertson J, Milne W I 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1086
- [41] Dong J, Drabold D A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 15591

Ab initio structural simulation and electronic structure of amorphous carbon^{*}

Gao Wei¹⁾ Zhu Jia-Qi^{1)†} Niu Li¹⁾ Han Jie-Cai¹⁾ Dai Bao-Chang²⁾

1) *Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China*

2) *CNPC Daqing Petroleum, Daqing 163416, China*

(Received 10 March 2007; revised manuscript received 25 May 2007)

Abstract

Within the framework of density-functional theory, a new and more accurate exchange correlation functional OLYP OPTX + LYP was used to simulate the structures of amorphous carbon at densities from 2.0 to 3.2 g/cm³. The radial distribution function and sp³ fraction of the five simulated carbon networks are in good agreement with experimental results. The calculated electronic structures indicate that the states near Fermi level are mainly contributed by sp² carbon atoms. The states near Fermi level have a decreasing trend with increasing density and increasing sp³ content. The small ring structure increases the density of states near Fermi level. The defects will give a peak at Fermi level, which strongly reduces the band gap.

Keywords : amorphous carbon, density-functional theory, electronic structure

PACC : 6185, 7115M, 7320A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50602012).

[†] Corresponding author. E-mail: zhujq@hit.edu.cn