

不同密度氢吸附金刚石(100)表面的微观结构*

刘峰斌^{1)†} 汪家道²⁾ 陈大融²⁾ 赵 明¹⁾ 何广平¹⁾

1) (北方工业大学机电工程学院, 北京 100144)

2) (清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2009 年 11 月 15 日收到; 2010 年 1 月 13 日收到修改稿)

利用基于广义梯度近似的密度泛函理论, 计算了金刚石(100)表面不同氢吸附密度的平衡态几何结构和态密度. 结果表明对于 2×1 构型, 在平行和垂直表面两个方向上发生弛豫, 而 1×1 构型仅在垂直表面方向上发生弛豫. 另外, 清洁 2×1 , $2 \times 1: 0.5H$ 和 $1 \times 1: 1.5H$ 表面, 带隙中存在空表面态; 而对于 $1 \times 1: 2H$ 和 $2 \times 1: H$ 两种表面结构, 空表面态上移进入导带, 带隙中不存在表面态. 结合电荷密度分布, 探讨了金刚石(100)不同构型和氢吸附密度表面的表面态诱发机理.

关键词: 氢吸附, 金刚石, 弛豫, 表面态

PACC: 7360J, 8265M

1. 引 言

金刚石是一种具有独特物理、化学特性的功能材料. 用它制作高频、大功率电子元件以及光学元件正在成为研究热点, 有望成为新一代的半导体材料^[1-5].

当前, 金刚石的制造普遍采用化学气相沉积(CVD)方法, 而氢气是沉积过程中不可缺少的辅助气体, 它能够抑制石墨相的生长, 提高生成金刚石的质量, 但这不可避免地造成沉积的金刚石薄膜表面会是一种氢终端结构^[6-8]. 另外, 研究发现生成的金刚石表面有三种晶面取向, 分别为(111), (110)和(100)^[9,10]. 其中(100)表面生长质量最好, 表现出原子级的粗糙度, 并且表面每个碳原子都具有两个悬挂键, 化学活性更高^[11,12].

近年来, 研究者发现氢吸附金刚石(100)表面具有高电导率和负电性^[13-15], 这些性质更激起了人们对其表面几何结构和电学性能的研究热情. Hamza 等^[16]利用低能电子衍射(LEED)观察到抛光后的金刚石(100)表面为 (1×1) 构型, 退火过程中随着温度升高会转变为 (2×1) 构型, 并发现 (2×1) 构型带隙中存在表面态. Yang 等^[17]利用 *ab initio* 方法计算了单层氢吸附金刚石(100)表面 $(C(100)-2$

$\times 1: H)$ 和清洁金刚石(100)表面 $(C(100)-2 \times 1)$ 的电荷态密度, 指出表面态只出现在 $C(100)-2 \times 1$ 表面的带隙中, $C(100)-2 \times 1: H$ 表面带隙中不存在表面态. 同样是利用 *ab initio* 方法, Zhang 等^[18]认为 $C(100)-2 \times 1: H$ 表面带隙中也存在表面态, 只是相比清洁 $C(100)-2 \times 1$ 表面, $C(100)-2 \times 1: H$ 的表面态更靠近导带边缘. 研究者从不同角度研究了单层氢吸附和清洁 $C(100)$ 两种表面的微观结构, 但是, 对单层氢吸附 $C(100)$ 表面的微观结构的认识还存在不同见解. 此外, 对其他可能存在的氢吸附的 $C(100)$ 表面微观结构的研究还鲜见报道.

本文利用基于广义梯度近似的密度泛函理论, 通过计算 $1 \times 1: 2H$, $1 \times 1: 1.5H$, $2 \times 1: H$, $2 \times 1: 0.5H$ 和清洁 2×1 这几种不同氢吸附密度和构型的金刚石(100)表面的平衡态几何结构和表面态密度, 阐明了氢的吸附密度和表面构型对金刚石(100)表面的微观结构的影响规律及表面态的诱发机理.

2. 计算理论和方法

计算采用基于周期性密度泛函理论的 CASTEP 软件, 利用实空间平面波超软赝势描述电子-离子作用, 交换-相关能采用 Perdew-Wang 形式的广义梯度近似(GGA). 几何结构优化采用 Broyden-Fletcher-

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB707702)资助的课题.

† E-mail: lfb02@mails.tsinghua.edu.cn

Goldfarb-Shanno(BFGS)算法,平面波截断能量为 300 eV,表面布里渊区用 Monkhost-Pack 方法取 $4 \times 4 \times 1$ 个 k 点进行积分,能量计算采用与结构优化计算相同的平面波截断能量和 k 点数.所有计算中,能量、自洽场和能带的收敛精度皆为 1×10^{-6} eV/atom,通过计算检验,所选择参数计算出的平衡几何结构尺寸与实验值相比误差小于 0.2%.

考虑到计算效率和计算精度,构造的 C(100)表面超晶格物理模型为 10 个碳原子层,另外,在最底层添加一层氢原子以饱和碳原子悬键,每层碳原子数量为 4 个,如有氢吸附,则在最上层添加一个氢吸附层,氢原子数量随计算结构不同而变化,真空层

厚度选为 15 Å,以防止发生库仑排斥.另外,所有模型最下面一层氢原子和两层碳原子固定不动,代表体相结构,其他各层允许发生弛豫.

3. 结果与讨论

3.1. 平衡态几何构型

所计算五种不同氢吸附密度的金刚石(100)表面平衡态几何结构如图 1 所示,图中白色大球表示碳原子,黑色小球表示氢原子.其中,左边为 [100] 视图,右边为 [011] 视图.

表 1 五种金刚石(100)表面平衡态几何构型的结构参数

表面构型	清洁-2×1	2×1:0.5H	2×1:H	1×1:1.5H	1×1:2H
$r_{\text{CH}}/\text{Å}$	—	1.09	1.1	1.09—1.08	1.1—1.04
$r_{\text{dimer}}/\text{Å}$	1.372	1.378—1.595	1.607	—	—
$\theta(\text{H—C—H})/(\text{°})$	—	—	—	103.44	93.98
$\theta(\text{H—C—C})/(\text{°})$	—	113.41	113.15	—	—
$\Delta S_{12}/\text{Å}$	0.662	0.818—0.648	0.805	0.763	0.833
$\Delta S_{23}/\text{Å}$	1.059	1.026	0.994—0.794	0.956	0.896
$\Delta S_{34}/\text{Å}$	0.828	0.851—1.091	0.830	0.873	0.879

计算得到的平衡态几何结构参数列于表 1.其中, r_{CH} 表示 C—H 键长; r_{dimer} 表示 C—C 二聚体键长; $\theta(\text{H—C—H})$ 表示 C—H 键间夹角; $\theta(\text{H—C—C})$ 表示 C—H 键和 C—C 键间夹角; ΔS_{12} , ΔS_{23} 和 ΔS_{34} 分别表示第一层和第二层、第二层和第三层,第三层和第四层碳原子间的层间距.本表关于图 1(a),(c),(d)三种结构的计算结果与文献[19,20]用 *ab initio* LDA 方法以及文献[21]用紧约束分子动力学方法计算得到的结果相符合,另外两种结构参数未见文献报道.

理想金刚石(100)表面每个 C 原子有两个悬挂键,为饱和表面悬挂键,表面相邻 C 原子相互靠近形成双键(一个 C—C π 键,一个 C—C σ 键),从而形成二聚体排列.清洁 2×1 结构的晶格尺寸相对于体相变化较为显著(见图 1(a)及表 1),其 C—C 双键键长为 1.372 Å,略大于 C₂H₄ 的 C—C 键长(1.34 Å),一、二层间碳原子键长和层间距分别为 1.503 Å 和 0.662 Å,分别比体相值(1.54 Å 和 0.892 Å)减小 2.4% 和 25.8%,这说明无论在平行于表面方向还是垂直于表面方向,都发生了较大的收缩.而二、三层碳原子间键长为 1.567 Å 和 1.577 Å,略大于体

相值,但伸长程度不同,进而引起纵向弯曲.清洁 2×1 构型在平行和垂直表面两个方向上都发生较严重的弛豫.

C(100)-2×1:0.5H 是一种部分氢吸附的结构(见图 1(b)).与清洁 2×1 表面相同,其最上层未吸附氢的相邻碳原子间形成 C—C 双键,键长为 1.378 Å,吸附氢的相邻碳原子间形成 C—C 单键,键长为 1.595 Å.虽然处在同一层,但未吸附的碳原子与第二层碳原子间的层间距要比吸附氢的碳原子与第二层碳原子间的层间距小 0.17 Å,产生较大的收缩.二三层层间距随不同位置而不同,分别为 1.026 Å 和 0.786 Å,与体相值相比,分别伸长 15% 和缩短 12%,从而发生纵向弯曲.

对于单氢吸附层的 2×1:H 结构,表面相邻两个碳原子形成二聚体(见图 1(c)).这种构型表面的每个碳原子都与一个氢原子形成 C—H 键,键长为 1.1 Å,与 CH₄ 键长相近,所形成的夹角为 113.15°.最上两层碳原子间的键长为 1.539 Å,层间距离为 0.805 Å,相对于金刚石体相值有很大程度的收缩.另外,形成二聚体的两个碳原子键长为 1.607 Å,稍大于 C₂H₆ 的 C—C 键长(1.55 Å),而第

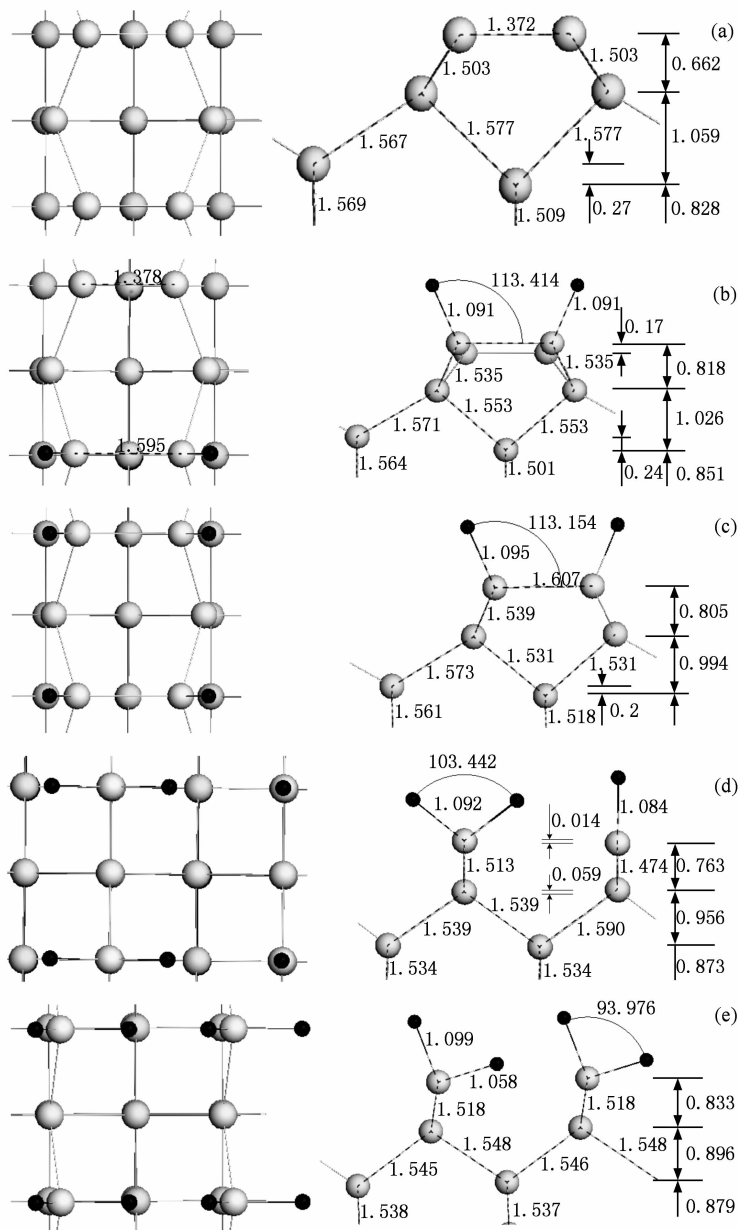


图 1 五种金刚石(100)表面平衡态几何构型(左侧为[100]视图,右侧为[011]视图) (a) 清洁 2×1 ; (b) $2 \times 1:0.5\text{H}$; (c) $2 \times 1:1\text{H}$; (d) $1 \times 1:1.5\text{H}$; (e) $1 \times 1:2\text{H}$

二层的相邻碳原子间距为 2.330 \AA , 比体相值 (2.522 \AA) 缩短 7.6% , 这说明 $2 \times 1: \text{H}$ 结构最上两层会发生平行于表面的收缩. 第二、三层间键长变化较大, 分别为 1.573 \AA 和 1.531 \AA , 比体相值伸长 2% 和缩短 0.6% , 导致了这两层在不同位置上高度发生变化, 分别为 0.994 \AA 和 0.794 \AA , 从而引起弯曲. 相似的情况也发生在了三、四层间. 但无论平行或垂直表面方向, 其发生弯曲的程度都要低于清洁 2×1 表面.

图 1(d) 为 $1 \times 1:1.5\text{H}$ 的平衡几何构型, 相邻的表层碳原子交替与两个和一个氢原子键合. 与两

个氢原子形成的 C—H 键长为 1.092 \AA , 键角为 103.44° , 与单原子氢键合形成的 C—H 键长为 1.084 \AA . 最上两层碳原子键长分别为 1.513 \AA 和 1.474 \AA , 比体相值缩小 2.0% 和 4.5% , 层间距随碳原子位置不同而不同, 分别为 0.836 \AA 和 0.763 \AA , 小于体相值. 二、三两层碳原子键长为 1.54 \AA 和 1.59 \AA , 层间距为 0.956 \AA , 稍大于体相值. 三层与四层的 C—C 键长为 1.534 \AA , 层间高度为 0.873 \AA , 略小于体相键长和层间距. 由此可见, $1 \times 1:1.5\text{H}$ 结构虽然在平行于表面的方向上没有发生弛豫, 但在垂直于表面方向上, 发生了较大的弯曲.

图 1(e) 为 $1 \times 1:2\text{H}$ 平衡态几何结构, 每个表面碳原子与两个氢原子形成 C—H 键达到饱和, 键长分别为 1.1 \AA 和 1.04 \AA , 其中, 1.1 \AA 与 CH_4 分子中 C—H 键长 1.09 \AA 相近, 两个 C—H 键夹角为 93.98° . 第一层与第二层碳原子的键长为 1.518 \AA , 比金刚石的体相键长要小得多, 两层间的距离为 0.833 \AA , 比体相长度减小了 6.6% , 这说明表面碳原子吸附氢达到饱和后, 最上面两层碳原子间发生了纵向收缩. 二层和三层的 C 原子间键长略微伸长, 层间距离为 0.896 \AA , 比体相距离增长约

0.45% . 三层和四层键长和层距都稍有减小. 在平行表面的方向上, 相邻碳原子间距离为 2.522 \AA , 与体相值相同.

3.2. 表面态密度

因为表面几何构型的差异, 使得不同表面氢吸附的金刚石具有不同的电子结构. 为了深入探讨氢吸附对金刚石电子结构的影响, 本文研究了不同氢吸附金刚石(100)表面的表面态密度, 结果如图 2 所示.

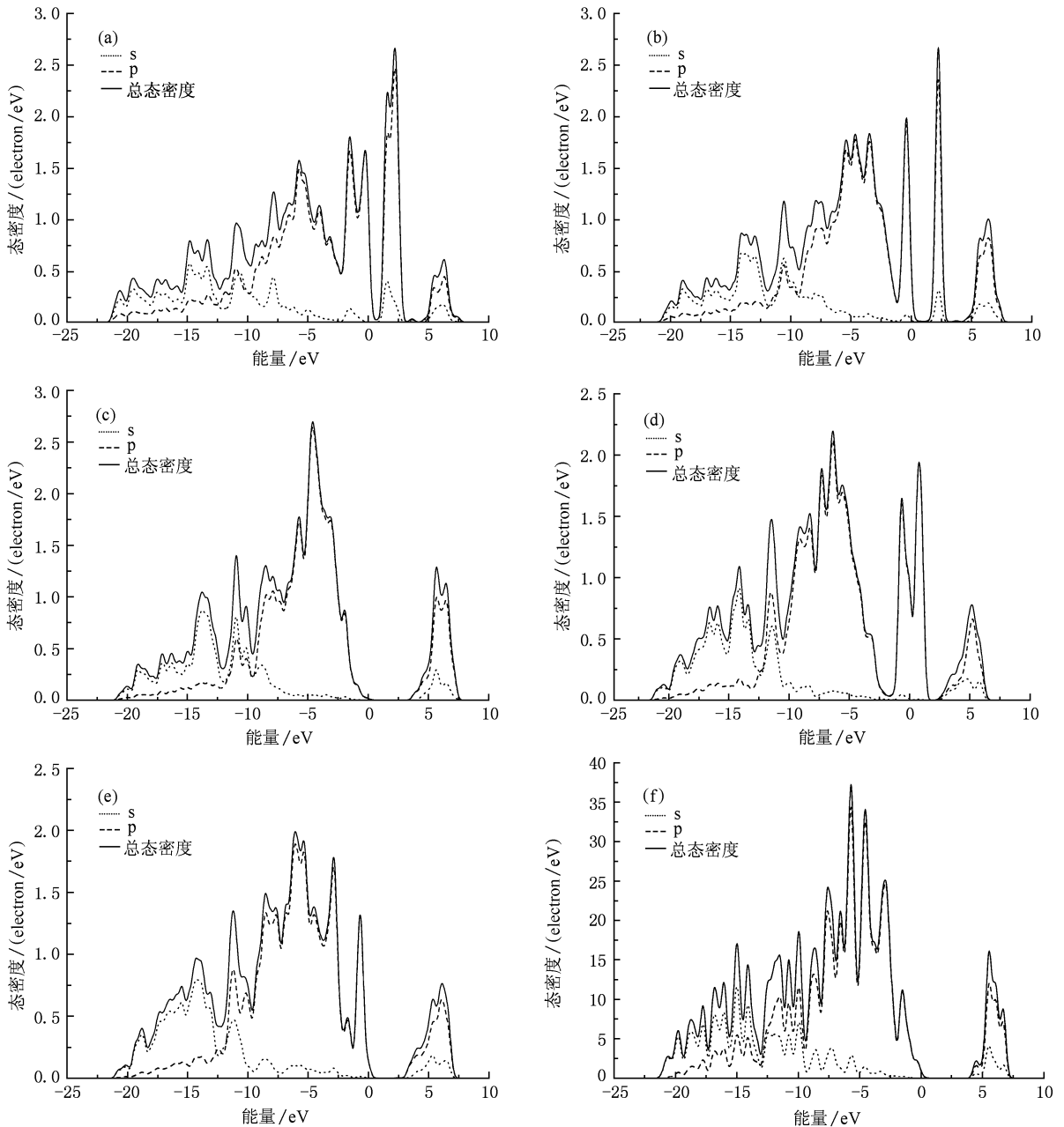
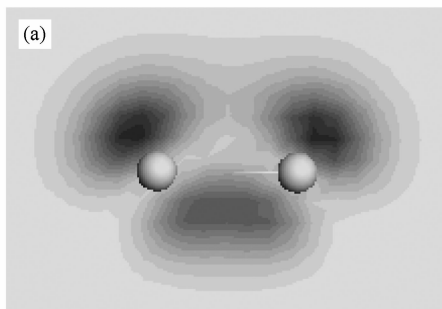


图 2 不同氢吸附密度的金刚石(100)表面态密度 (a) 清洁 2×1 结构; (b) $2 \times 1:0.5\text{H}$ 结构; (c) $2 \times 1:\text{H}$ 结构; (d) $1 \times 1:1.5\text{H}$; (e) $1 \times 1:2\text{H}$; (f) 体相结构

图 2 (a) 为清洁 C(100)- 2×1 表面的电荷态密度图. 相比于体相结构的态密度 (图 2 (f)), C(100)- 2×1 表面带隙间存在一个空表面态能带, 对应的结合能为 0.8—2.2 eV. 另外, 在低于价带边缘 0.5 eV 和 1.7 eV 处各存在一个占据态峰. 由图 3 表面电荷密度分布可知, 低于价带边缘的占据态峰是



C—C π 成键诱发的 (图 3 (a)), 而带隙间的空表面态能带则是表面二聚体 C—C π 反键态 (图 3 (b)). C—C π 成键和反键间带隙为 1.3 eV, 比 c(4×2)再构的 Si(100)表面 π 成键和反键间间隙要大, 因此不会发生 Jahn-Teller 效应而扭曲, 即可形成稳定的对称二聚体.

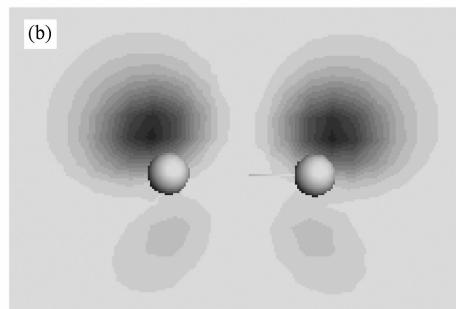


图 3 金刚石(100)- 2×1 表面电荷密度分布 (a) C—C π 成键 ($E = -1.5$ eV); (b) C—C π 反键 ($E = 1.5$ eV)

C(100)- 2×1 :0.5H 的态密度如图 2(b) 所示. 在带隙中 2.2 eV 处存在空表面态, 具有很高的态密度, 另外, 在靠近价带边缘处 (约 -0.5 eV), 存在一个占据态. 从电荷密度分布可知, 2.2 eV 和 -0.5 eV 的表面态分别由未吸附氢原子的 C—C 二聚体 π 成键和 π 反键诱发. 值得注意的是两种表面态对应的结合能相对于清洁 2×1 表面发生上移, 这是由于部分吸附氢原子后, C(100)- 2×1 :0.5H 中未吸附氢的 C—C 二聚体键长比清洁 C(100)- 2×1 表面 C—C 二聚体键长增长导致的结果.

图 2 (c) 显示的 2×1 :H 表面态密度表明, 带隙中没有出现表面态, 表面导带边缘比体相价导边缘有所降低. 氢的 s 轨道占据态的最大态密度分布在 -3—-8 eV 结合能范围内. 顶层碳的 p 轨道态

密度位于 -5 eV 附近, 在与氢的 s 轨道相互作用下态密度峰上移到 -4.7 eV 处, 对应的电荷分布如图 4(a) 所示. 但随着层数的增加, 逐渐收敛到体相结构. 由于 2×1 :H 构型的表面碳原子完全被氢覆盖, 二聚体 C—C 双键变为单键, C—C π 键消失, C—C σ 键也因 C—C 键长增加而减弱. 此时, 对称于 C—H σ 成键的 C—H σ 反键作用使得空表面态移入导带. 带隙中表面态的消失使得该结构中价带的电子不易跃迁到导带中, 因此, 单原子层氢吸附金刚石表面高导电性的原因不能简单归因于表面氢原子吸附. 本文所得结论支持了文献 [22] 的结果, 但与文献 [23] 所得结论不同, 这可能是由于后者实验是暴露在空气中进行的, 大量文献证明空气中的活性分子可能诱发氢吸附金刚石表面的高导电性^[24—26].

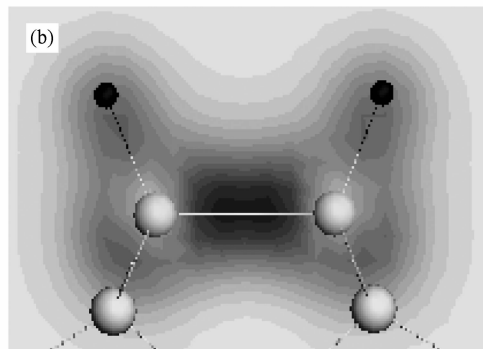
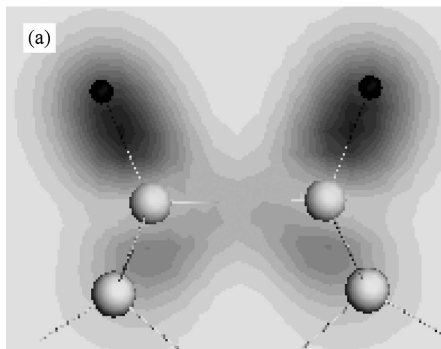


图 4 金刚石(100)- 2×1 :H 表面态电荷密度分布 (a) C—H σ 键 ($E = -4.7$ eV); (b) 减弱的二聚体 C—C σ 键

从图 2 (d) 的 1×1 :1.5H 表面的态密度可以看到, 它的带隙间存在占据态和空表面态, 分别位于

-0.78 eV 和 0.68 eV 结合能处, 占据表面态是双氢原子吸附中 C2p 和 H1s 轨道轻微杂化 (图 5 (a) I

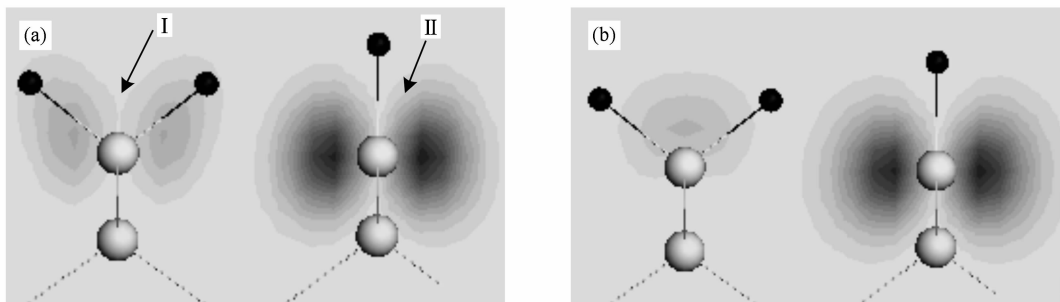


图5 金刚石(100) $-2 \times 1:1.5\text{H}$ 表面态电荷密度分布 (a) -0.78 eV 处电荷密度分布;(b) 0.68 eV 处电荷密度分布

所示)以及单氢原子吸附部分未成键 $\text{C}2\text{p}$ 轨道(图5(a) II 所示)诱发的,而未占据表面态则主要与表面碳原子存在空 p 轨道有关.

图2(e)是 $1 \times 1:2\text{H}$ 表面的态密度图,从中可以看到,在带隙中不出现表面态.但在低于价带最

高值约 0.6 eV 处,具有一个占据态密度峰,它主要是由图6(a)中 I 位置 H 吸附导致的.在 -4.5 eV 处,也存在一个较强占据态密度峰,从图6(b)可知,它来源于 II 位置的 H 原子吸附以及最上两层 C 原子间相互作用.该结果理论上证实了 Hamza 等^[16]的

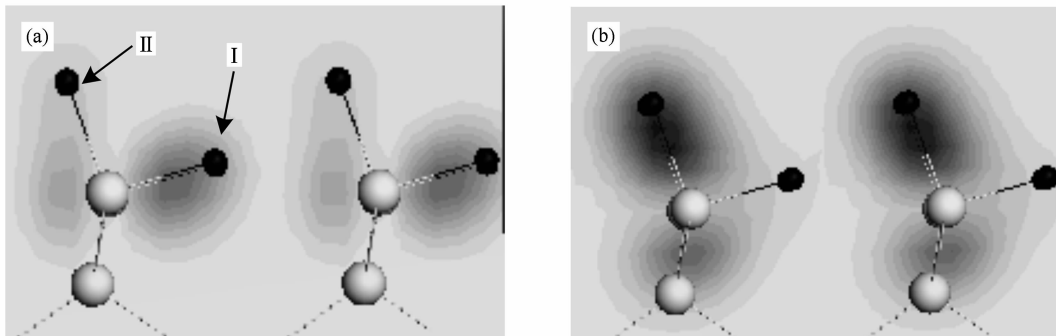


图6 金刚石(100) $-1 \times 1:2\text{H}$ 表面电荷密度分布 (a) -0.6 eV 处电荷密度分布;(b) -4.5 eV 处电荷密度分布

试验结论.

4. 结 论

基于以上的讨论,本文得到以下几点结论:1) 2×1 构型的金刚石(100)表面沿平行和垂直表面的方向均会发生弛豫,其中,清洁 2×1 构型弛豫程度最为严重; 1×1 构型金刚石(100)表面在平行表面的方向上尺寸不发生变化,但在垂直于表面的方向上会发生弛豫.2) 不同氢吸附密度的金刚石(100)表面具有不同的表面态,存在二聚体 $\text{C}-\text{C}\pi$ 键的表

面的带隙中会出现未占据表面态,而氢完全覆盖的表面会使得空表面态上移进入导带中.3) 金刚石(100)表面带隙中的空表面态形成机理与表面构型有关, 1×1 表面主要来源于空的 $\text{C}2\text{p}$ 轨道,而 2×1 表面则因为 $\text{C}-\text{C}\pi$ 反键诱发.氢完全覆盖的金刚石(100)表面空表面态上移进入导带,主要是 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 反键作用的结果.4) 1×1 和 2×1 结构的占据态分别由 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 成键和 $\text{C}-\text{C}\pi$ 成键诱发,氢覆盖的饱和结构则主要因为 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 成键作用.

作者衷心感谢清华大学材料工程系提供计算用服务器.

- [1] Wang L, Ouyang X P, Fan R Y, Zhang Z B, Pan H B, Liu L Y, Lü F X, Bu B A 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3644
 [2] Drory M D, Hutchinson J W 1994 *Science* **263** 1753
 [3] Zhou L, Jia X P, Ma H A, Zheng Y J, Li Y T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4665

- [4] Fang W, Jiang Z G, Liang J Q, Liang Z Z, Wang W B, Zheng N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8033 (in Chinese) [方伟,姜志刚,梁静秋,梁中翥,王维彪,郑娜 2009 物理学报 **58** 8033]
 [5] Yang Y N, Yan J F, Zhai C X, Zhang F C, Zhang W H, Zhang

- Z Y *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [杨彦宁、闫军锋、翟春雪、张富春、张威虎、张志勇 物理学报] (已接受)
- [6] Liu F B, Wang J D, Chen D R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1171 (in Chinese) [刘峰斌、汪家道、陈大融 2008 物理学报 **57** 1171]
- [7] Garrido A J, Heimbeck T, Stutzmann M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 245310
- [8] Kanai C, Watanabe K, Takakuwa Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 235311
- [9] Liu F B, Wang J D, Liu B, Li X M, Chen D R 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 454
- [10] Girard H A, Simon N, Ballutaud D, Rochefoucauld E L, Etcheberry A 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 888
- [11] Loh K P, Xie X N, Lim Y H, Toe E J, Zheng J C, Ando T 2002 *Surf. Sci.* **505** 93
- [12] Chu C J, D' Evelyn M P, Hauge R H, Margrave J L 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 1695
- [13] Liu F B, Wang J D, Chen D R, Yan D Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2041
- [14] Maier F, Ristein J, Ley L 2001 *Phys. Rev. B* **64** 165411
- [15] Bobrov K, Mayne A, Dujardin G 2001 *Nature.* **413** 616
- [16] Hamza A V, Kubiak G D, Stulen R H 1990 *Surf. Sci.* **237** 35
- [17] Yang S H, Drabold D A, Adams J B 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5261
- [18] Zhang Z, Wensell M, Bernholc J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 5291
- [19] Pehrsson P E, Mercer T W, Chaney J A 2002 *Surf. Sci.* **497** 13
- [20] Sque S J, Jones R, Briddon P R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 085313
- [21] Davidson B N, Pickett W E 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11253
- [22] Bobrov K, Mayne A, Comtet G, Dujardin G, Hellner L, Hoffman A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195416-1
- [23] Kawarada H, Sasaki H, Sato A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11351
- [24] Maier F, Riedel M, Mantel B, Ristein J, Ley L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3472
- [25] Nebel C E, Kato H, Rezek B, Shin D, Takeuchi D, Watanabe H, Yamamoto T 2006 *Diamond Relat. Mater.* **15** 264
- [26] Rezek B, Watanabe H, Nebel C E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042110

The microstructures of the diamond (100) surfaces with different density of hydrogen adsorption *

Liu Feng-Bin^{1)†} Wang Jia-Dao²⁾ Chen Da-Rong²⁾ Zhao Ming¹⁾ He Guang-Ping¹⁾

1) (College of Mechanical and Electric Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

2) (State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 15 November 2009; revised manuscript received 13 January 2010)

Abstract

By means of density functional theory on the basis of generalized gradient approximation, the equilibrium geometries and electronic properties of different hydrogenated diamond (100) surfaces were calculated. The results indicate that in the case of 2×1 reconstruction structure, the relaxation occurs along directions parallel and vertical to the surface. However, the relaxation does not appear in the direction parallel to the surface in the case of 1×1 structure. In addition, for the clean surfaces with $C(100)-2 \times 1$, $C(100)-2 \times 1:0.5H$ and $C(100)-1 \times 1:1.5H$ structures, empty surface states exist in their band gaps. But with regard to the $C(100)-1 \times 1:2H$ and $C(100)-2 \times 1:H$ surface structures, which are configurations with full hydrogen coverage, the empty surface states shift upwards into the conduction band. With the help of analysis of charge density distribution, the inducing mechanisms of surface states were investigated.

Keywords: hydrogen adsorption, diamond, relaxation, surface state

PACC: 7360J, 8265M

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB707702).

† E-mail: lfb02@mails.tsinghua.edu.cn