

掺氮四面体非晶碳的第一性原理研究*

高巍¹⁾²⁾ 巩水利²⁾ 朱嘉琦^{1)†} 马国佳²⁾

1) (哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

2) (北京航空制造工程研究所高能束流加工技术国家级重点实验室, 北京 100024)

(2010年3月1日收到; 2010年5月26日收到修改稿)

采用基于第一性原理的分子动力学方法对掺氮四面体非晶碳进行结构建模, 并对其显微结构和电子结构进行了研究. 氮在非晶碳网络中的配位形态与密度没有明显关系, 主要是以三配位形态存在, 其次是两配位, 四配位氮的比例很小. 掺氮后碳网络结构 sp^2 含量大大增加, 随着氮含量的增加, 费米能级附近态密度增加. 氮掺入后并未使费米能级发生明显移动.

关键词: 掺氮四面体非晶碳, 第一性原理, 密度泛函理论, 电子结构

PACS: 71.23.Cq, 71.23.-k, 61.43.Dq, 71.15.Mb

1. 引言

四面体非晶碳 (ta-C) 是指 sp^3 含量很高且不含氢的类金刚石. ta-C 与其他类金刚石相比, sp^3 含量最高, 硬度最高, 弹性模量最高, 密度最高, 抗酸碱腐蚀能力最好, 热稳定性最好, 因而其综合性质最接近金刚石, 是一种具有很多优异性能的新型功能材料. 且其制备成本较金刚石低得多, 沉积速度快, 沉积温度低, 沉积面积大, 适合在更多的衬底材料上沉积. 因而其应用范围很广: 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]. ta-C 虽然有着极其优异的物理性质, 但是其电阻率太高, 一般在 10^8 — $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 难以作为半导体器件, 所以人们考虑通过掺杂其他元素改善其电学性能.

掺氮会改变非晶碳网络的微观结构和电子结构, 从而改变其性能. 掺氮可以有效地提高 ta-C 的导电性, 降低表面功函数, 提高场发射性能^[7-9]. 掺氮四面体非晶碳 (ta-C: N) 的性能与氮的掺杂形态和掺杂量密切相关. Hu 等^[10] 研究了碳氮薄膜材料中碳的配位与氮掺杂量的关系, 发现当氮含量从 11% 到 17%, 相应薄膜的密度从 3.3 到 2.1 g/cm^3 , 结构由主要是 sp^3 杂化向 sp^2 杂化转化. Veerasamy

等^[8] 发现随着氮含量的增加, ta-C: N 的激活能和电阻率都是先增加后减小, 而光学带隙呈下降趋势. 从激活能与电阻率随氮含量的变化关系看, 费米能级从价带尾穿过带隙向导带移动. Zhang 等^[11] 发现随着氮含量的增加, 在氮含量 10% 的时候 ta-C: N 可获得最低的场发射阈值电压. 而 Panwar 等^[12] 则在氮含量 5% 的时候得到最低的场发射阈值电压.

人们对 ta-C: N 做了很多实验研究, 然而实验上还无法在原子尺度范围对四面体非晶碳及其掺杂结构进行研究, 因而对氮的掺杂形态和掺杂机理还缺乏深入的认识. 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 ta-C: N 进行结构建模, 并进行显微结构和电子结构的研究, 分析氮的掺杂形态及氮掺杂后对四面体非晶碳的显微结构和电子结构的影响.

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 (Car-Parrinello molecular dynamics)^[13] 方法. 平面波截止能量是 40 Ry (544 eV), 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

* 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

说,交换相关泛函的选择对计算的准确性至关重要. 先前的研究^[14,15]表明,优化交换相关泛函(OLYP)(OPTX + LYP)^[16]可以被成功地应用于四面体非晶碳的模拟,故本文采用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. 最初原子均匀地分布在晶胞内,然后给一个小的随机位移 0.2 \AA ,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. 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Castepp^[17]软件包,采用的交换相关泛函是广义梯度近似(GGA)中的PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)^[18],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

本文对三种单元胞体积下(单元胞常数为 $7.888, 7.606$ 和 7.361 \AA),对应的密度从 2.61 到 3.27 g/cm^3 ,两种不同掺杂量(原子百分含量分别为 3.1% 和 12.5%)的ta-C:N进行了结构建模. 表1总结了六个结构的模拟结果,图1为表1对应的显微结构. 不同密度下、不同掺杂量的结构中氮原子的配位都以三配位为主,同时有一些两配位的氮,四配位的氮数量很少. 从氮原子和碳原子的结合情况来看,在我们的模拟结构中 sp^3 氮原子可以只与 sp^3 碳原子相连,而 sp^2 氮原子大多要至少和一个 sp^2 碳原子相连,没有氮原子和孤立 sp^2 碳原子相连接的情况. 与非掺杂模型一样,随着密度的增加,碳网络结构更加致密,碳的 sp^3 杂化结构增加. 掺氮后碳原子的 sp^3 含量降低,并且随着掺氮量的增加,碳原子 sp^3 含量进一步降低,实验上也是如此^[19]. Zhang等^[20]的实验表明,当氮含量从 0 增加到 20.5% ,密度从 3.22 降到 2.17 g/cm^3 . 密度降低也是促使碳网络结构 sp^3 含量降低的一个重要原因. 实验上掺氮的手段一般是在真空室内通入氮气或其他含氮的气体,通过增加氮气分压的方法控制氮的掺杂量,这样随着氮分压的增加,碳离子束的能量和浓度被削弱,这样得到薄膜的密度降低. 模拟的结果显示,

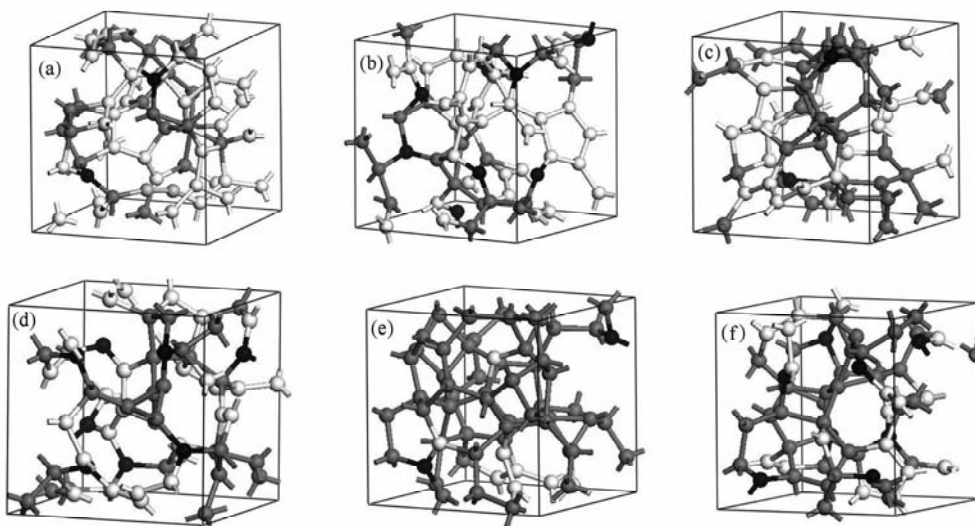


图1 模拟得到的ta-C:N显微结构. 黑色表示氮原子,灰色表示 sp^3 碳原子,白色表示 sp^2 碳原子,浅灰色表示 sp^1 碳原子. (a)模型1, (b)模型2, (c)模型3, (d)模型4, (e)模型5, (f)模型6

表1 掺氮四面体非晶碳的模拟结果

模型编号	碳氮比例	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	碳配位数				氮配位数		
			2	3	4	sp^3 (%)	2	3	4
1	C_{62}N_2	2.61	2	38	22	35.5	0	2	0
2	C_{56}N_8	2.65	0	37	19	33.9	3	5	0
3	C_{62}N_2	2.92	0	24	38	61.3	0	2	0
4	C_{56}N_8	2.96	0	31	25	44.6	1	7	0
5	C_{62}N_2	3.22	0	17	45	72.6	0	1	1
6	C_{56}N_8	3.27	0	18	38	67.9	2	6	0

即使密度不降低,掺氮仍然会降低碳原子的 sp^3 含量.

3.2. 电子结构

图2 为模型 1—6 的总的电子态密度和分波电

子态密度,从图可知,在所有的结构中,费米能级处都有电子态分布.随着密度的增加,费米能级附近的态密度减少.这主要是因为费米能级附近的电子态的贡献主要是来自于 sp^2 碳原子,而随着密度的增加, sp^2 碳原子含量明显减少.

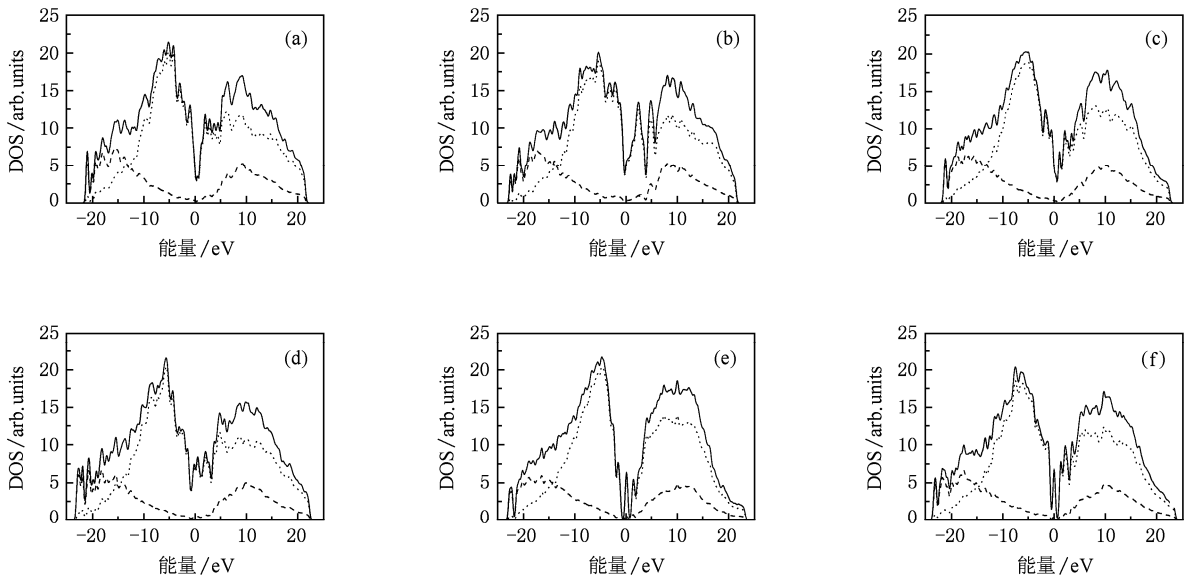


图2 ta-C:N 电子态密度 其中实线表示总的态密度,点线表示 p 轨道的分波态密度,虚线表示 s 轨道的分波态密度. (a) 模型 1, (b) 模型 2, (c) 模型 3, (d) 模型 4, (e) 模型 5, (f) 模型 6

对相同单元胞体积下不同氮含量 ta-c: N 的电子结构进行比较,如图 3 所示.对于低密度的结构,掺氮量对碳网络 sp^3 含量影响较小,因而对费米能

级附近态密度作用不明显,而对于高密度的结构,掺氮使结构的 sp^3 含量降低,故费米能级附近态密度增加.但氮掺入后并未使费米能级发生明显移动.

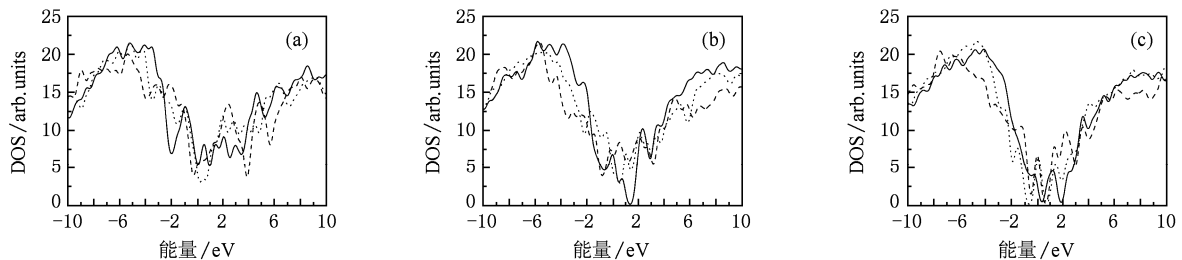


图3 不同掺杂量 ta-C: N 电子态密度在相同单元胞体积下的比较 直线、点线和虚线分别代表 C_{62}N_0 , C_{62}N_2 和 C_{56}N_8 . (a) $a = b = c = 7.808 \text{ \AA}$, (b) $a = b = c = 7.606 \text{ \AA}$, (c) $a = b = c = 7.361 \text{ \AA}$

对氮原子的电子结构进行单独研究,如图4所示.三配位氮原子的价带峰大约位于1.5—2.5 eV,导带部分在低能级处有一小峰,价带和导带的峰位差略低于碳原子的 σ - σ^* 跃迁能级差.两配位氮原子的价带峰大约位于1—3 eV,导带峰

大约位于1—2 eV,价带和导带的峰位差大约为2.5—5 eV.四配位氮原子的价带和导带峰位于碳原子的 σ 和 σ^* 之间,导带部分与三配位氮类似.在费米能级附近氮原子较碳原子有更多的电子态分布.

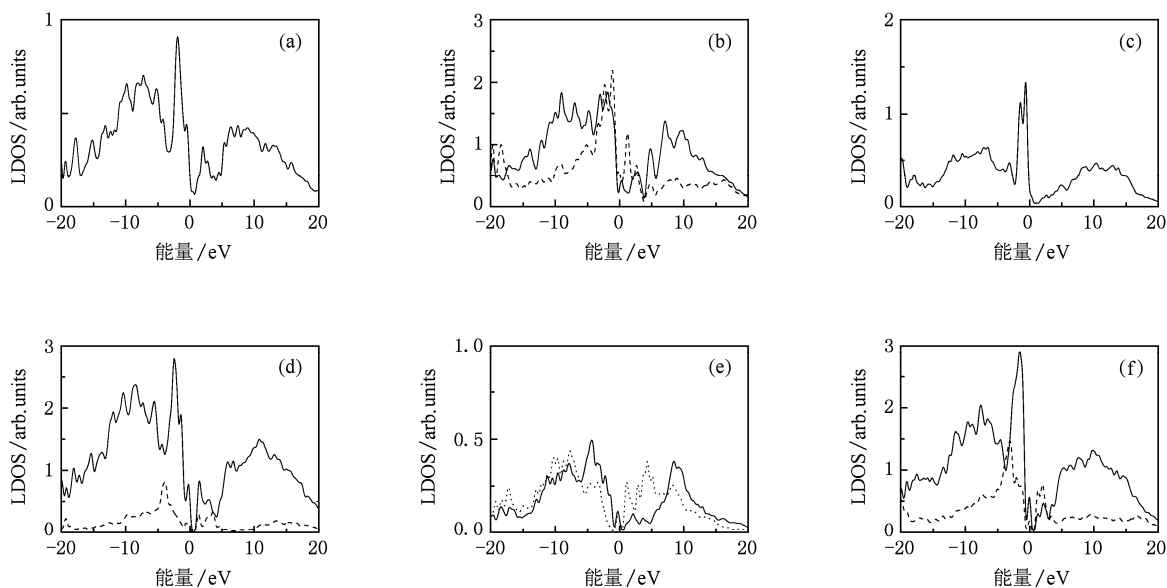


图4 ta-C:N中氮的局域态密度 其中点线、实线和虚线分别表示 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 氮原子。(a)模型1,(b)模型2,(c)模型3,(d)模型4,(e)模型5,(f)模型6

对III、V族元素来说,四配位掺杂的原子最有可能形成有效掺杂.而模拟结果显示氮原子掺杂形态大多数为三配位,仅有少量的四配位碳,从这一点看ta-C:N较难形成有效掺杂.通过对电子结构的分析,模拟结果表明氮掺入后并未使费米能级发生明显移动.Kleinsorge等^[21]的实验表明,随着掺氮量的增加,ta-C:N的电导率增加,当氮含量达到9%的时候,电导率可以增加5个数量级.结合模拟结果分析掺氮后电导率增加主要有两方面的原因:一个是掺氮后薄膜的碳网络 sp^3 含量降低,薄膜发生石墨化倾向,另一方面氮原子的电子态较碳原子来说更多地分布于带隙间,掺氮后带隙间电子态密度增加.

4. 结 论

采用基于第一性原理的CPMD方法对不同密度和不同掺杂比例的ta-C:N进行了结构建模与电子结构研究.氮在非晶碳网络中的配位形态与密度没有明显关系,主要是以三配位形态存在,其次是两配位,四配位的氮比例很小.掺氮后碳网络结构 sp^2 含量大大增加.随着氮含量的增加,费米能级附近态密度增加,一方面是因为掺氮使碳网络结构的 sp^3 含量降低,另一方面,氮的电子态较碳原子来看在费米能级附近有更多的电子态分布.氮掺入后并未使费米能级发生明显移动.

[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] Wang J, Liu G C, Wang L D, Deng X L, Xu J 2008 *Chin Phys. B* **17** 3108

[6] Liu D P, Liu Y H, Chen B X 2006 *Chin. Phys.* **15** 575

- [7] Schwan J, Batori V, Ulrich S, Ehrhardt H, Silva S R P 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2071
- [8] Veerasamy V S, Yuan J, Amaratunga G A J, Milne W I, Gilkes K W R, Weiller M, Brown L M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17954
- [9] Cheah L K, Shi X, Liiu E, Shi J R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2473
- [10] Hu J, Yang P D, Lieber C M 1998 *Phys. Rev. B* **57** R3185
- [11] Zhang X W, Cheung W Y, Wong S P 2003 *Thin Solid Films* **429** 261
- [12] Panwar O S, Rupesinghe N, Amaratunga G A J 2008 *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 566
- [13] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [14] Han J C, Gao W, Zhu J Q, Meng S H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155418
- [15] Gao W, Zhu J Q, Niu L, Han J C, Dai B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 398 (in Chinese) [高巍、朱嘉琦、牛丽、韩杰才、代宝昌 2008 物理学报 **57** 398]
- [16] Handy N C, Cohen A J 2001 *Mol. Phys.* **99** 403
- [17] 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
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Robertson J, Davis C A 1995 *Diamond Relat. Mater.* **4** 441
- [20] Zhang X W, Ke N, Cheung W Y, Wong S P 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 1
- [21] Kleinsorge B, Ferrari A C, Robertson J, Milne W I 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1149

First principles studies of nitrogen doped tetrahedral amorphous carbon *

Gao Wei¹⁾²⁾ Gong Shui-Li²⁾ Zhu Jia-Qi^{1)†} Ma Guo-Jia²⁾

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

2) (National Key Laboratory of Science and Technology on Power Beam Processes, Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

(Received 1 March 2010; revised manuscript received 26 May 2010)

Abstract

The microstructures and electronic structures of nitrogen doped tetrahedral amorphous carbon (ta-C:N) have been simulated and investigated using molecular dynamics within the framework of density functional theory. There are no obvious relation between the coordination of nitrogen and the density of ta-C:N. The most common form of nitrogen bonding was found to be three coordinated. Two coordinated and a small quantity of four coordinated nitrogen atoms were also found. The addition of nitrogen caused a big increase in the sp^2 fraction of carbon. The states near Fermi level increased in density as the contents of nitrogen atoms increased. Fermi level was not found to shift obviously.

Keywords: nitrogen doped tetrahedral amorphous carbon, first principles, density-functional theory, electronic structure

PACS: 71.23.Cq, 71.23.-k, 61.43.Dq, 71.15.Mb

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

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