

定域密度泛函理论对金刚石(100)面再构的研究

叶 令

复旦大学物理系, 上海 200433

1992年3月18日收到

用定域密度泛函理论和数值基的方法, 进行电荷自洽的总能计算。采用一个集团模型(C_6H_{10})模拟 C(100) 表面, 研究其再构的情况。根据表面原子上受力的计算, 得到优化的表面碳原子的几何结构、表面碳原子成对二聚化的成键性质、优化键长 (1.415 Å), 以及相应的电子能态结构、表面态的分布等性质。

PACC: 6835; 7320

一、引 言

过去曾认为金刚石 C(100) 表面不像 Si, Ge(100) 面那样有再构存在。近两年来, 实验上才发现, 之所以观察到 1×1 的表面结构, 是由于金刚石表面吸附着氢或氧的原故。氢、氧脱附后, 清洁的 C(100) 表面确实呈现 2×1 再构^[1]。理论上也对此进行了一些经验的或半经验的计算^[2-6], 但在表面二聚化键长、弛豫能量及表面态的分布等方面均未取得一致的结果^[6]。因此, 进行一个第一性原理出发的理论研究是有意义的。

对金刚石表面的研究不仅是为了对具有金刚石结构的 IV 族元素晶体(锗、硅、碳)作系统的比较, 以及探索研究金刚石表面和锗、硅表面结构性质的异同, 而且近几年来在生长类金刚石和金刚石薄膜方法上有一些突破, 使人们对金刚石表面的研究更加感兴趣。金刚石本身在其电学、光学、机械学和化学等各方面的独特属性表明对它的研究具有很强的应用前景。对于金刚石表面再构、表面吸附等性质的研究是和薄膜的生长、制备, 有关器件的制造, 新应用的开发等密切相关。近年来, 不少实验发现在 C(100) 面上比在 C(111) 面上更容易生成平整、致密的金刚石膜, 因而对 C(100) 面的研究就显得更加重要。

二、理 论 方 法

本文用定域密度泛函(LDF)、集团模型方法进行了电荷自洽的计算。由 Hohenberg-Kohn-Sham 理论^[7], 导出如下的单电子方程(用原子单位):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}\right)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (1)$$

式中 V_{coul} 为通常的电子-电子及电子-原子核之间相互作用的库仑势; V_{ex} 为交换关联势, 这里采用的是 Hedin-Lundqvist 的交换关联势^[9]. 集团体系的波函数 ϕ_i 展开为

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M C_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2)$$

式中 $\varphi_j(\mathbf{r})$ 为原子波函数的对称化线性组合基函数, 其中原子波函数是中心位于集团中各个原子位置上的、数值化的函数, 它们是由自洽的原子波函数计算得到的数值基. 根据以往的计算结果^[9,10]得知, 如果集团计算中, 仅采用原子的“最小基组”(即原子的芯电子和价电子态), 来求解共价结合的分子或晶体的成键性质时, 结果往往不够精确. 本计算中选用了“扩大的基组”. 对碳, 除了用中性碳原子的 1s, 2s, 2p 轨道外, 还增加了 C^{+2} 离子的 2s, 2p 态及氮 (N^0) 的 3d 态作为它的基函数组; 对饱和用的氢原子, 除了用中性氢原子的 1s 外, 增加了铍 (Be^0) 1s 和 2p 态. 计算检测表明对一些碳氢分子, 这组基函数可以给出与实验符合很好的结构和能态. (2)式中的 M 为体系基函数的总项数.

由线性变分原理, 可得求本征值 ϵ_i 和本征矢 $\{C_{ij}\}$ 的久期方程组

$$\sum_{j=1}^M (H_{ik} - \epsilon_i S_{ik}) C_{ij} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, M), \quad (3)$$

式中哈密顿矩阵元 H_{ik} 和交迭积分 S_{ik} 在本方法中均由取样点上求得的数值来表示的. 在通常使用这类方法时对碳原子的取点数在 500—700 点之间已经可以很好地描绘其一般的电子结构性质, 但这里除了要计算静态电子结构外, 还要进行原子受力的计算, 也就是要计算能量梯度, 因此必需增加取样点的数目. 本工作中碳原子的取点数约为 1400 点/原子, 但由于考虑了对称性 (C_{2v}), 可以约减一些点数, 最后集团总的取点数为 48 900 点以上.

在自洽计算中, 电荷密度分布的计算采用多中心-多极密度展式方法 (SCM)^[9,10,11], 将密度分布 $\rho_M(\mathbf{r})$ 展为

$$\rho_M(\mathbf{r}) = \sum_i d_i \rho_i(\mathbf{r}), \quad (4)$$

其展开基 $\rho_i(\mathbf{r})$ 包含原子轨道线性组合中的全对称分量和离开某原子中心不同距离上的径向分波波函数. (4)式中的系数 d_i 由拟合 $|\phi_i(\mathbf{r})|^2$ 的最小二乘法确定. 由 $\rho_M(\mathbf{r})$ 可重新计算势和哈密顿矩阵元, 以便进行下一轮迭代计算. 对每种确定的几何结构, 自洽计算完毕后, 对所考察的原子进行受力计算¹⁾, 同时也计算体系的总结合能 ΔE . 由于总的相互作用前后体系能量之差是两个大数之差, 直接计算两个总能然后求差值会带来很大的误差, 实际上是求得差值的解析式^[12], 直接求总结合能.

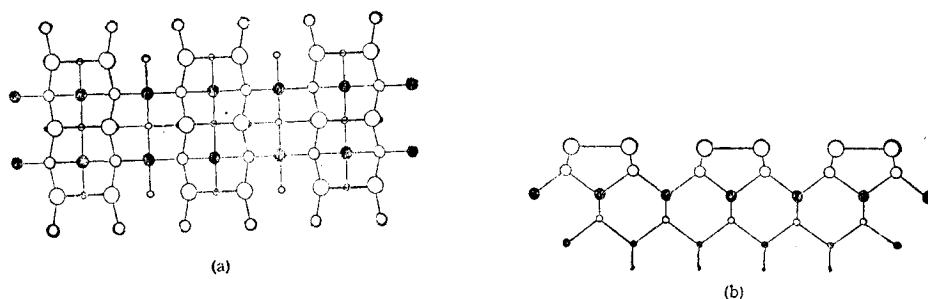
根据原子受力的计算结果, 改变集团中待考察原子的几何位置, 直至获得稳定的优化结构.

对于最优的几何结构, 除了求得其自洽的电子结构、分析其波函数的性质外, 还采用了能态分布的高斯增宽方法求出状态密度随能量的分布关系.

1) B. Delley, unpublished.

三、集团模型的选择

选了一个 $C_{49}H_{36}$ 集团模型(图1)来模拟 C(100) 二聚化表面。它包括五层碳: 表面第一层有 18 个碳原子, 可形成 9 对二聚化键, 第二层有 12 个碳原子, 第三层有 10 个, 第四层有 5 个, 第五层有 4 个; 除表面以外的边界截断键由氢原子来饱和, 它们被放在相应的体碳原子应处的位置上。饱和的目的是减少模型的边界效应。从计算结果中考察氢原子上的电荷数, 它们都基本保持在原来的数值处(氢的价电子为 1.0)。最终的受力平衡计算主要是考察中央的表面原子二聚化键(图 1), 在所考虑的集团中, 该键端的碳原子, 它们所有的最近邻和次近邻都是真实碳原子而不是饱和原子氢。



(a) 上视图

(b) 正视图

图1 本计算所采用的集团模型 边界上与单键相连的为饱和原子氢, 其余均为碳原子。集团为 $C_{49}H_{36}$ 。

上一节中提及我们选用了“扩大的基组”, 这个集团的基函数的总自由度数为 866, 如果将碳原子的 1s 芯态冻结, 那么总自由度数为 817。这是一项计算量很大的工作。对这一集团考虑到它具有 C_{2v} 对称性, 使得 817×817 阶的久期方程可以约化为四个对角块 ($A1:230$ 阶; $A2:179$ 阶; $B1:219$ 阶和 $B2:189$ 阶)。由于考虑了对称性, 点数也得到适当的约减。原先碳原子的取点数为 1400 点/原子以上, 氢原子的取点数为 900 点/原子以上, 考虑二度转轴对称性以后, 总取点数为 48905 点。这一集团的选取也使得饱和原子都处于单键态, 可以顺利地用一个氢原子来实现。

四、表面二聚化的优化计算

初始的构型选取为长键二聚化构型, 即取表面碳原子的二聚化键长等于金刚石体内的 C—C 键长, 即 $1.545 \text{ \AA}$ 。在电荷自洽收敛以后, 计算表面碳原子的受力情况, 结果发现表面键有进一步聚缩及下降的趋势。由于力的计算工作量很大, 只考虑了表面层原子的受力移动, 表面以下的各层中, 碳原子仍处于体结构的位置, 实验上也得知那些原子的位移很小。自洽收敛后, 还计算了体系的总结合能。

根据表面原子受力的大小和方向, 调整其位置坐标, 再进行下一轮自洽计算, 直至表面原子受力达到平衡为止。考察时主要考察的是中央的表面键, 但此时四周的八根表面

键上碳原子所受的力也已很小。应说明的是,总结合能的极小值所对应的表面结构,并非和受力为零的结构完全一致,但相差很小,整个体系总结合能之差约为 0.055eV , 占总结合能的 0.01% 。这一差别的原因不仅是因为微商计算中可能引入的微小误差,而主要是因为采用了集团模型。在改变键长时,九个表面键长同时改变,而两侧的六个表面键,它们的次近邻有饱和原子,会引进总结合能上的误差。集团中除表面原子外,其余原子均处于模拟晶体中的原子位置上,而不是 $\text{C}_{49}\text{H}_{36}$ “大分子”的能量极小的位置。因而,还是以中央两个表面碳原子上受力平衡为标准。

这时得到的结果是: 表面二聚化键长为 $1.415\text{\AA}$; 表面碳原子比二聚化以前下降了 $0.243\text{\AA}$; 表面碳原子的背向键长为 $1.522\text{\AA}$, 比体内的 $\text{C}-\text{C}$ 键缩短了 1.3% 。上述结果表明,表面二聚化后,其键长介于通常长键 $\text{C}-\text{C}$ 和短键 $\text{C}=\text{C}$ 之间。此结果不同于自洽紧束缚计算^[4]所得的 $1.54\text{\AA}$ (相当于长键), 但十分接近于半经验的 MNDO 方法计算的结果^[5], $1.434\text{\AA}$ 的键和 $0.24\text{\AA}$ 的垂直下降。在本文的计算中,二聚化到 $1.415\text{\AA}$ 比长键 ($1.545\text{\AA}$) 二聚化时能量有明显降低,约为 0.65eV /表面二聚化键。

比较可知,金刚石 $\text{C}(100)$ 面有和 Si , $\text{Ge}(100)$ 面相似的再构,有二聚化的表面键存在。对 $\text{Si}(100)$ 而言,表面二聚化键长和体内的键长很接近(稍小一点,约差 0.5%),但金刚石的表面二聚化键比体内键短约 8.8% , 实为通常双键和单键的中间值。

五、再构表面的电子结构

根据表面原子受力的计算,得到优化的表面二聚化。计算中电荷分布的自洽收敛程度小于 0.5×10^{-4} 。最后由多中心-多极密度展开式计算得的体系总电荷量和体系的总价电子数只有 $0.0126e^-$ 的误差(即小于 0.004%)。

求解久期方程得到的能级分布表明,这一体系的价能级宽度为 18.02eV , 能隙宽为 4.48eV , 其中有表面态存在。在价带顶以上约 1.0eV 处有一个宽约 1.1eV 的占有的表面态,再向上 1.3eV 左右,有一个宽约 1.0eV 左右的空表面态,它的上部几乎和导带底相连。由波函数的分析得知,表面态的贡献主要来自表面原子的 s, p 分量,具有表面 π 电子的性质。实验上,UPS 测量^[6]也显示了这些表面态的存在。

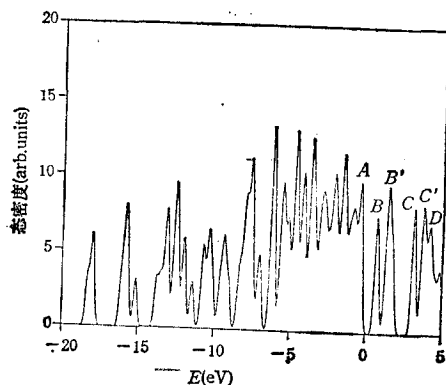


图 2 态密度随能量的分布曲线
能量零点取在价带顶处

面应具有半导体性质。

集团模型得到的一些分立能级。为了用通常的态密度 (DOS) 图来表示其能态分布,对能级作了高斯增宽,其增宽参数取为 0.3eV , 结果得到的 DOS 曲线示于图 2。图 2 中的 A 峰和 D 峰分别为价带顶和导带底; B 峰和 B' 峰为两个电子占有的表面态,而 C 峰和 C' 峰为两个未占有的表面态;满态表面态和空态表面态之间有一个小能隙(高斯增宽后只有约 0.5eV 的能隙)。所以这一计算结果预计,该表

本工作有一部分计算是在美国西北大学物理系 A. J. Freeman 教授组内进行的, 作者对 Freeman 教授的指导和帮助表示深切的谢意。1991 年初在北京蓟门饭店的会议上, 林彰达教授给了我不少有益的指点, 特此感谢。作者也深深感谢希德教授给予的多方指教和关心。

- [1] A. V. Hamza, G. D. Kubiak and R. H. Stulen, *Surf. Sci.*, **237**(1990), 35.
- [2] W. S. Verwoerd, *Surf. Sci.*, **103** (1981), 404; *ibid.*, **103**(1981), 153.
- [3] T. Takai, T. Halicioglu and W. A. Tiller, *Surf. Sci.*, **164**(1985), 341.
- [4] F. Bechstedt and D. Reichardt, *Surf. Sci.*, **202**(1988), 83.
- [5] J. E. Lowther, *Solid State Commun.*, **56**(1985), 243.
- [6] S. P. Mehandru and A. B. Anderson, *Surf. Sci.*, **248**(1991), 369.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B136** (1964), 864; W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **A140** (1965), 1133.
- [8] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C*, **4**(1971), 2064.
- [9] L. Ye, A. J. Freeman, D. E. Ellis and B. Delley, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6277.
- [10] L. Ye, D. E. Ellis, A. J. Freeman and B. Delley, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6285.
- [11] B. Delley and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 1949.
- [12] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2132.

A STUDY ON THE RECONSTRUCTION OF DIAMOND(100) SURFACE WITH LOCAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY

YE LING

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 18 March 1992)

ABSTRACT

The reconstruction of diamond C(100) surface is studied with local density functional theory and extended numerical basis set. A cluster $C_{49}H_{36}$ is adopted to simulate the surface, where H atoms are saturation atoms. According to the calculation of forces exerted on the surface C atoms, an optimized C(100) surface atomic structure is achieved with the surface dimerized bond length, C-C, equals 1.415 Å. The nature of the bonding and the corresponding electronic structures, especially the distribution of surface states, are investigated and discussed.

PACC: 6835; 7320