

金刚石延(111)面生长的第一性原理研究

刘以良¹⁾ 孔凡杰¹⁾ 杨缤维²⁾ 蒋 刚^{1)†}

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2006 年 12 月 20 日收到, 2007 年 1 月 28 日收到修改稿)

利用密度泛函理论(DFT)对碳原子在镍(111)表面吸附结构进行了计算,得到了吸附能以及态密度(density of state, DOS)分布,分析了吸附在镍(111)面的碳原子和金刚石(111)面的碳原子的分波态密度(PDOS),结果表明吸附在镍表面的碳原子具有与金刚石表面碳原子相类似的电子结构特点,即两者都存在孤对的和成键的 sp^3 杂化电子,进而发现吸附在镍表面的碳原子极易与金刚石表面相互作用形成稳定的类金刚石几何结构.

关键词: 密度泛函理论, 化学吸附, 电子结构, 金刚石生长

PACC: 7300, 7115A

1. 引 言

金刚石以其稀有、美丽和硬度而被视为珍贵的宝石,更是以其良好的物理化学性质而被应用于高科技领域.早在 20 世纪 50 年代瑞典通用电气公司和美国通用电气公司就相继实现了金刚石的人工合成,之后,人造金刚石行业又经历了两次具有里程碑意义的突破:一次是化学气相沉淀(CVD)金刚石多晶膜的实现;另一次是负氧平衡炸药爆轰法合成出纳米金刚石^[1],近年来也发展出用等离子体诱导碳纳米管相变来合成纳米金刚石的方法^[2].目前有众多的研究者正致力于金刚石多晶膜的应用研究以及其生成机理和物理化学性质的研究^[3-6],同时由于纳米金刚石所具有的奇特物理化学性质,也已引起人们的广泛关注^[7].尽管现在已经发展出十余种合成金刚石的方法,但比较成熟的合成大颗粒、宝石级金刚石单晶的技术仍然还是静压法中的晶种触媒法,长期以来,许多研究者一直致力于合成高品质、大颗粒的单晶金刚石^[8,9],他们通过控制温度梯度、调整压强等试验条件来增大金刚石粒度、加快生长速度以及降低包裹体和杂质的含量.因此深入了解金刚石的生长机理是具有指导意义的,然而,直到现在关于金刚石在催化剂作用下的生长机理仍然是很

有争议的,其中主要的观点有以下几种:一种是高温高压条件下,镍(111)面与石墨(0001)面相互作用,促使石墨层扭曲,转变为金刚石结构^[10];另一种学说是孤立的碳原子占据镍的四面体间隙后,电子结构转变为 sp^3 杂化,然后这些碳原子通过相互作用形成金刚石;再者就是高濂提出的通过过渡金属原子进入石墨层间并和石墨网面间建立类似 σ - π 电子授受配键的外层电子间联系形成作为金刚石结晶基元的双层椅子形网面组,从而实现石墨—金刚石转变^[11],这些学说大多都是定性的解释.除此之外,还出现了不同碳形式下金刚石生长的团簇机理^[12],认为金刚石的生长是各种碳簇相互碰撞的结果;再有热力学方法研究激光诱导合成金刚石的机理^[13],认为石墨晶体的碳原子电子态是受到激光诱导后由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化的.尽管研究者普遍承认金刚石生长过程中催化剂使碳原子转变为 sp^3 杂化结构,迄今却未见有从微观电子结构细致研究金刚石生长的文献.因此本文利用 DFT 具体研究了碳原子在不同状态下的电子结构,并由此给出了金刚石延(111)面生长的微观机理.

2. 计算模型与方法

了解镍催化剂对碳原子电子结构的影响对研究

† 通讯作者: E-mail: gjiang@scu.edu.cn

金刚石在催化剂作用下的生长非常重要,为此本文建立了碳原子吸附在镍表面的结构模型,研究了吸附在镍表面的碳原子与金刚石表面碳原子相互作用的行为,并将这种相互作用体系与标准金刚石结构作了比较.平面波截断能取 350 eV , K 点取为 $12 \times 12 \times 12$ 的情况下分别对镍和金刚石原胞进行几何优化,其结果对应的晶胞的晶格常数分别为 0.3536 nm 和 0.3533 nm . 与实验的晶格常数 $0.352 \text{ nm}^{[14]}$ 和 $0.357 \text{ nm}^{[15]}$ 相近,因此为了使本文后面的计算建立一个更为客观的实验基础上,作者将基于镍和金刚石实验的晶格常数进行模型的构建.

依此为出发点我们建立了图 1 所示四个表面模型,其中图 1(a)表示 C 在 Ni(111)面上的化学吸附,碳占据六角密排穴位(hcp hollow),覆盖度为 1 (1ML),而 Ni(111)表面是通过劈取三层 Ni 晶胞(111)面获得,Ni 晶胞为面心立方结构,空间群为 $FM-3M$. 碳在 Ni(111)面上最稳定的吸附位是六角密排穴位和面心立方穴位(fcc hollow),并且两者吸

附能相差极小,吸附结构极为相似^[16,17],因此本文将只考虑一种碳占据六角密排穴位的情况.图 1(b)与图 1(d)都为金刚石(111)表面,它们分别是由劈取金刚石晶胞(111)面的两个和三个双层密排面获得,金刚石晶胞的空间群为 $FD-3M$.图 1(c)是图 1(a)与图 1(b)相互作用的结果,也就是吸附在 Ni(111)面的 C 原子与金刚石(111)面上的 C 原子相互作用成键,形成了一个相对稳定的结构,为了简化计算,在这个相互作用体系中只考虑了一个 Ni(111)层.在计算中采用 Material Studio(MS)程序包的 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)模块^[18],其基本原理是量子力学的密度泛函方法.使用的交换关联势为广义梯度近似(general gradient approximation, GGA),电子的波函数使用平面波基组展开.采用梯度校正的密度泛函方法(GGA-PBE)超软赝势(ultrasoft pseudopotentials)对晶胞进行计算,并利用了密度混合等设置.

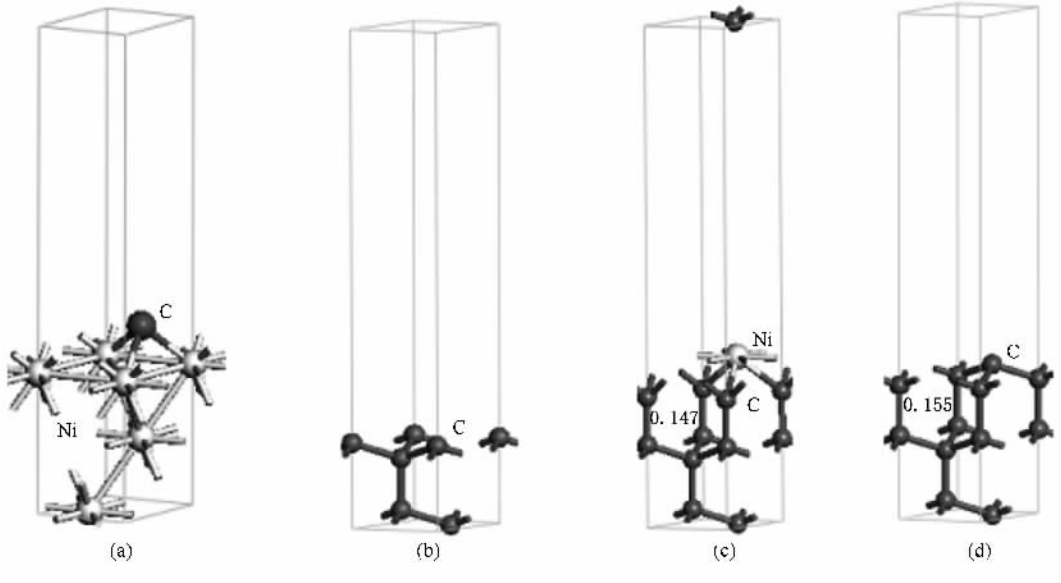


图 1 表面结构图 (a)和(c)分别为 Ni 吸附 C 体系和相互作用体系优化后的结构 (b)和(d)都为金刚石的(111)面,它们分别有两个和三个双层密排面(白球表示镍原子,灰球表示碳原子)

金刚石(111)面(图 1(b)与图 1(d))保持原来的结构不变,而图 1(a)与图 1(c)在进行优化时将晶胞的对称性降低为最低的 $P1$ 群(三斜晶体),但是都保持晶格参数不变,同时完全限制图 1(a)中的最底端两层 Ni 与图 1(c)中的最底端两个双层密排面.平面波截断能分别取了 300.0 eV 和 350.0 eV .

3. 计算结果与分析

3.1. 结构与相互作用能

我们对 C 在 Ni(111)面上的 (1×1) 排列、六角密排穴位(hcp hollow)吸附、覆盖度为 1 的表面结构进行了优化,计算了碳原子的吸附能.优化过程中固

定晶格参数 $a = b = 2.4918 \text{ nm}$, $c = 14.0691 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90.000^\circ$, $\gamma = 120.000^\circ$ 限制最底端两层 Ni , 优化结果如图 1 (a) 所示 , 形成的 Ni-C-Ni 夹角为 83.800° 和 83.825° , Ni—C 键长为 0.1866 nm . C 原子吸附能由下式计算 :

$$E_b = E_{\text{tot}} - E_{\text{Ni}} - E_c , \quad (1)$$

式中 E_{tot} , E_{Ni} , E_c 分别为吸附结构有碳时、无碳时 (少一个原子) 的能量和自由碳原子的基态能量 . 将计算结果代入 (1) 式得 $E_b = -5.245 \text{ eV}$ 这个结果与其他文献结果符合得很好^[16,17] , 这说明碳原子很容易与 Ni (催化剂) 化学反应成键 , 从而改变自身的电子结构 , 这样就使得一个自由碳原子转化为具有 sp^3 杂化的碳原子成为可能 . 在此基础上我们优化了这种吸附结构与金刚石 (111) 面的相互作用体系 , 如图 1 (c) 所示 . 并将这个相互作用体系与标准的金刚石 (111) 表面结构 (图 1 (d)) 进行了比较 , 两者的晶格参数都为 $a = b = 2.5221 \text{ nm}$, $c = 14.0691 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90.000^\circ$, $\gamma = 120.000^\circ$, 比较结果如表 1 所示 . 表中

表 1 相互作用体系与金刚石结构的比较

	键长/nm	键角($^\circ$)	键能/eV
相互作用体系 (图 1(c))	0.147	86.316, 86.310	3.36
金刚石 (111) 面 (图 1(d))	0.155	109.471	3.6

相互作用体系的键长与键能分别指的是吸附在 Ni

表面的 C 与金刚石表面的 C 成键的键长与键能 , 键角为表面上 CNiC 的夹角 . 键能由下式所得 :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{NiCDiamond}} - E_{\text{dia}} - E_{\text{CNi}} , \quad (2)$$

式中 $E_{\text{NiCDiamond}}$, E_{dia} , E_{CNi} 分别为相互作用体系的能量 , 以及保持晶格参数和剩余原子位置不变 , 分别去掉上层的“Ni 吸附 C 体系”和下层的金刚石结构时的能量 . 从表中发现相互作用体系具有与金刚石结构极大的相似性 , 其键角的较大差异主要是由 Ni 的 d 电子的复杂成键特征引起的 , Ni—Ni 键与 Ni—C 键的排斥作用促使 C-Ni-C 的夹角相对较小 , 而键长与键能的小差异是由于我们计算的相互作用体系为一个表面结构 , 而金刚石 (111) 面是直接由金刚石的体相劈取出来的 , 故而存在一定的差异 . 用类似于 (2) 式的方法我们得到相互作用体系中的 Ni—C 键能为 0.827 eV , 可见一旦吸附在 Ni 表面的 C 原子与金刚石表面成键 , 其 Ni 与 C 之间的相互作用将锐减 , 致使相互作用体系中的 Ni 很容易被 C 原子置换 . 因此随着相互作用体系中的 Ni 不断被其他的 C 原子所置换 , 而后又有新的 sp^3 杂化的 C 原子与体系表面发生化学反应 , 如此循环往复 , 体系就会不断地延 (111) 面生长增大 . 同时 , 随着相互作用体系的表面不断向体相转变 , C—C 键之间就会不断调整键长键角以达到体系能量极小值 , 最终形成增大的金刚石 .

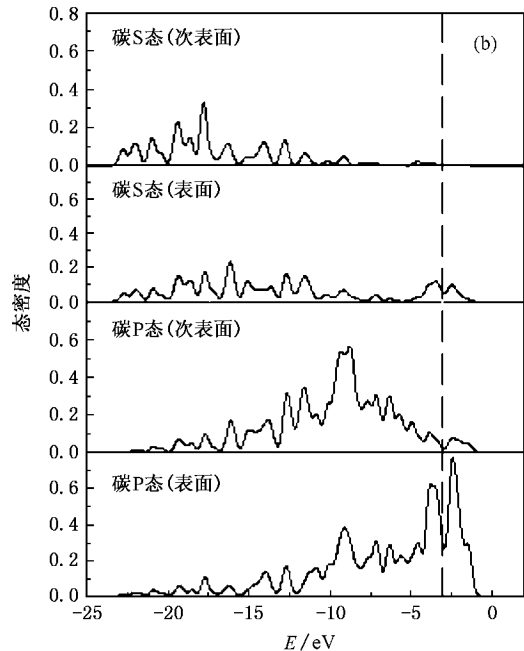
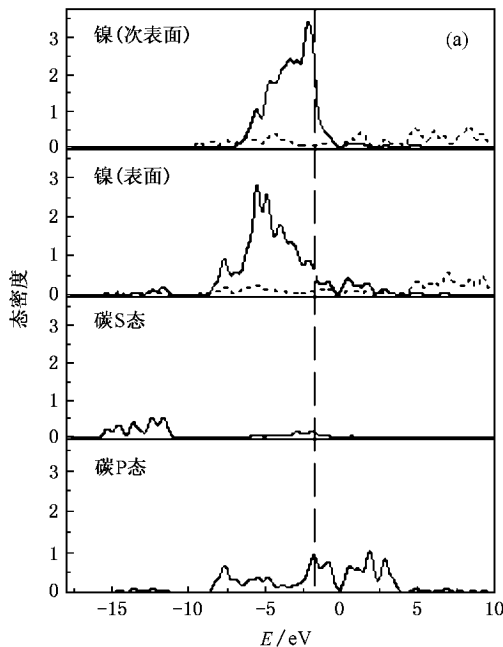


图 2 (a) 与 (b) 分别为“碳吸附在镍 hcp 穴位 (1ML)”和“金刚石 (111) 面”各层原子态密度 (镍的 4 (s + p) 和 3d 轨道分别用点线和实线画出 , 虚线表示 Fermi 能级)

3.2. 电子态密度和成键轨道

图 2 为 Ni 吸附 C 体系和金刚石表面结构的态密度,其 Fermi 能级分别为 -1.705 eV 和 -2.980 eV 在图中用虚线标出.图 2(a)给出了 Ni 与 C 成键的一些特点,当 C 吸附在 Ni 的表面时,Ni 的宽 d 带与 C 的电子相互作用成键.在 $-16.0\text{—}12.0\text{ eV}$ 范围内同时发现了 $\text{C}(2s, 2p)$ 和表面 $\text{Ni}(3d)$ 电子,没有发现次表面 Ni 的电子,这说明 $\text{C}(2s, 2p)$ 与 Ni 表面相互作用时有杂化的成键轨道.比较表面 Ni 与次表面 Ni 的态密度可以看出表面 $\text{Ni}(3d)$ 电子能量将低,这说明与 Ni-Ni 的金属键相比 $\text{C}(2p)\text{-Ni}(3d, 4s + p)$ 离子键较大程度的束缚了 Ni 电子的移动,同时,通过比较表面 Ni 和次表面 Ni 在 Fermi 能级处的差别,我们认为 Ni 在 Fermi 能级处的电子是 Ni-Ni 成键电子,因此在近 Fermi 能级处出现的 $\text{C}(2s, 2p)$ 的杂化电子是 C 的孤对 sp^3 杂化电子.图 2(b)给出了金刚石(111)表面结构的表面 C 以及次表面 C 的电子分波态密度,图中显示表面 C 原子的电子趋于向 Fermi 能级移动,因而在近 Fermi 能级处 s 电子和 p 电子都有一个明显的峰,而次表面的 C 原子则不明显,说明表面的 C 原子形成了 sp^3 杂化的孤对电子.通过分析可以看出吸附在镍表面的 C 原子具有与金刚石表面 C 原子相类似的电子结构特点,即两者都存在孤对的和成键的 sp^3 杂化电子,这说明催化剂 Ni 在金刚石生长过程中使 C 原子同时产生了成键的和孤对的 sp^3 杂化电子,这就为吸附在 Ni 表面的 C 原子与金刚石表面 C 原子相互作用成键提供了可能.

吸附在 Ni 表面的 C 与金刚石表面的 C 之间的成键主要是通过各自的孤对 sp^3 杂化电子,图 3 给出了成键轨道的电子分布,其对应的能量范围是 $-19.018\text{—}14.622\text{ eV}$,可以看出杂化电子的能量相对于成键前降低,这是由于一个孤对轨道比一个键轨道更集中于原子核附近,从而增加了排斥能.同时由于 Ni 催化剂和表面真空的存在,此时的电子结构与金刚石体相的 sp^3 杂化会有所差异,是非等性的杂化.

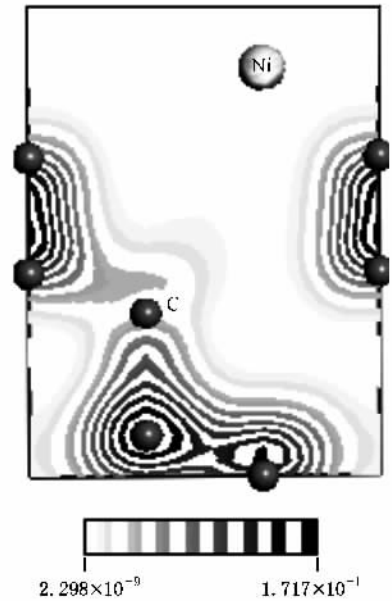


图 3 吸附在 Ni 表面的 C 与金刚石表面的 C 之间 sp^3 杂化的成键轨道(电子密度的单位为 e/A^3)

4. 结 论

通过对 Ni 吸附 C 体系和相互作用体系的结构优化以及吸附能和相互作用能的计算,还有相应结构的态密度和成键轨道分析,以及相互作用体系与金刚石结构的比较,我们得出如下结论:

1. C 原子可以在 Ni(111)表面形成稳定的化学反应吸附,并且吸附的 C 原子具有与金刚石表面 C 原子相类似的电子结构特点.从而说明在这个过程中 Ni 将 C 原子转变为 sp^3 杂化.
2. 吸附在 Ni 表面的 C 原子可以与金刚石表面的 C 原子形成稳定的化学键,并且相互作用体系具有与金刚石相类似的结构特点.
3. 吸附在 Ni 表面的 C 原子与金刚石表面的 C 原子成键后,其 Ni 与 C 之间的相互作用将锐减,致使相互作用体系中的 Ni 很容易被其他 C 原子置换.

因此随着相互作用体系中的 Ni 不断被其他的 C 原子所置换,而后又有新的 sp^3 杂化的 C 原子与体系表面发生化学反应,如此循环往复,相互作用体系的表面不断向体相转变,金刚石就会延(111)面生长增大.

- [1] Gneiner N R , Phillips D S , Johnson J D 1988 *Nature* **333** 440
- [2] Sun L T , Gong J L , Zhu Z Y , Zhu D Z , He S X , Wang Z X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3467 (in Chinese) [孙立涛、巩金龙、朱志远、朱德彰、何绥霞、王震遐 2004 物理学报 **53** 3467]
- [3] Ishigaki N , Yugo S 2000 *Diam. Relat. Mat.* **9** 1646
- [4] Ma T B , Hu Y Z , Wang H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 480 (in Chinese) [马天宝、胡元中、王 慧 2007 物理学报 **56** 480]
- [5] Liu D P , Liu Y H , Chen B X 2006 *Chin. Phys.* **15** 575
- [6] Hu X J , Ye J S , Zheng G Q , Cao H Z , Tan H C 2006 *Chin. Phys.* **15** 2170
- [7] Wang G Z , Wang J , Tang G 2002 *Superhard Material & Gem* **14** 1 (in Chinese) [王光祖、汪 静、陶 刚 2002 超硬材料与宝石 **14** 1]
- [8] Burns R C , Hansen J O , Spits R A , Sibanda M , Welbourn C M , Welch D L 1999 *Diam. Relat. Mat.* **8** 1433
- [9] Zang C Y , Jia X P , Ren G Z , Wang X C 2003 *Diamond & Abrasives Engineering Serial. No. 6* (138) 12 (in Chinese) [臧传义、贾晓鹏、任国仲、望贤成 2003 金刚石与磨料磨具工程 总第 138 期 第 6 期 12]
- [10] He X M , Zhang Y , Wu S P 2003 *Superhard Material & Gem* **15** 23 (in Chinese) [何雪梅、张 钰、吴锁平 2003 超硬材料与宝石 (特辑) **15** 23]
- [11] Gao L 1982 *Acta Phys. Sin.* **31** 1085 (in Chinese) [高 濂 1982 物理学报 **31** 1085]
- [12] Lin É É 2000 *Phys. Solid State* **42** 1946
- [13] Zhang S D , Sun J , Zhai Q 2005 *Diamond & Abrasives Engineering Serial. No. 6* (150) 1 (in Chinese) [张书达、孙 景、翟 琪 2005 金刚石与磨料磨具工程 总第 150 期 第 6 期 1]
- [14] Taylor A 1950 *J. Inst. Metals* **77** 585
- [15] Robert C W , Melwin J A , Willian H B 2003 *CRC Handbook of chemistry and physics on CD-ROM* (Florida : CRC Press) p12-19
- [16] Li T , Bhatia B , Sholl S David 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 10241
- [17] Klinke J David II , Wilke S , Broadbelt J Linda 1998 *J. Catal.* **178** 540
- [18] Segall M D , Lindan J D Philip , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne1 M C 2002 *J. Phys. -Condes. Matter* **14** 2717

The ab-initio study of diamond growth on its (111) surface

Liu Yi-Liang¹⁾ Kong Fan-Jie¹⁾ Yang Bin-Wei²⁾ Jiang Gang^{1)†}

1) *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)*

2) *China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)*

(Received 20 December 2006 ; revised manuscript received 28 January 2007)

Abstract

The adsorption of carbon on Ni(111) surface is studied with density functional theory in this paper. The adsorption energy and density of states is calculated. We analyzed the density of states of carbon on diamond(111) surface and carbon adsorbed on Ni(111) surface , the result shows that they have similar electronic structure , namely , they both have nonbonding and bonding sp^3 hybridized electrons. Furthermore , it is found that the carbon atoms on diamond(111) surface and those adsorbed on Ni(111) surface are prone to bonding and form a diamond-like structure.

Keywords : density functional theory , chemisorption , electron structure , diamond growth

PACC : 7300 , 7115A

† Corresponding author. E-mail : gjiang@scu.edu.cn