

# 氢吸附金刚石(001)表面的第一性原理研究\*

于 洋<sup>1,2)</sup> 徐力方<sup>1)</sup> 顾长志<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院物理研究所, 表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

<sup>2)</sup>吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2003 年 11 月 27 日收到, 2003 年 12 月 26 日收到修改稿)

采用第一性原理方法研究氢吸附的金刚石(001)表面, 计算了氢吸附金刚石表面构型. 通过分析吸附前后空间电荷分布的变化, 发现吸附 H 原子的金刚石(001)表面电荷向 H 原子转移, 即表明氢吸附的金刚石表面带负电. 分析了这种现象的微观机制, 以及它对金刚石表面电学性质的影响.

关键词: 第一性原理计算, 金刚石(001)面, 表面吸附, 电荷密度分布

PACC: 7115A, 6820, 8265M, 7360

## 1. 引 言

化学汽相沉积(CVD)金刚石膜的生长机制和物理特性长期以来一直受到众多研究者的关注<sup>[1,2]</sup>. 由于 CVD 方法制备金刚石膜的生长环境中存在大量的 H 原子, 所以生长出来的金刚石膜表面一般吸附有 H 原子. 实验发现, 氢吸附的金刚石表面有两个重要的电学特性, 一个是负电子亲和势<sup>[3]</sup>, 另一个是 P 型表面电导<sup>[4-10]</sup>. 因此, 金刚石很有希望成为制作冷阴极场发射器件及下一代高性能电子器件的优异材料<sup>[11,12]</sup>. 但关于 P 型表面电导层的成因, 还一直存在争议.

1989 年 Ravi 和 Landstrass 首次报道了氢吸附的金刚石表面具有很高的表面电导率<sup>[4]</sup>. 这一发现在其后几年里也相继被其他研究者证实<sup>[5-8]</sup>. 室温下, 氢吸附的金刚石表面的电导为  $10^{-4}$  到  $10^{-5} \Omega^{-1}$ . 载流子为表面层积累的空穴, 密度约  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , 且在室温至 150 K 范围内不依赖于温度改变<sup>[9,10]</sup>. 这一特性在半导体材料中是独一无二的, 已被应用于制作各种电学器件<sup>[13-15]</sup>. 这样的表面经脱附或表面氧化后表面电导消失, 说明这种表面电导与 H 原子的吸附有直接的关系. Kawarada 等<sup>[16,17]</sup>对氢吸附的金刚石(001)面的扫描隧道谱(STS)数据分析后认为, P 型电导的成因是由于 H 原子吸附在价带顶附近形成

与氢有关浅的类受主型表面态, 电子填入表面态使表面带负电, 从而在表面以下形成一层正的空间电荷层. 近表面能带向上弯曲. 而 Ri 等<sup>[18]</sup>发现合成的金刚石膜接触空气前后电导变化很大, 由  $10^{-10} \Omega^{-1}$  增大至  $10^{-6} \Omega^{-1}$ . Maier 等<sup>[19]</sup>认为吸附氢只是金刚石膜具有表面电导的必要条件, 暴露于空气也是必须的. 并提出表面物理吸附的水层作为受主从表面层转移电子用于还原反应将空气中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  还原为氢气和水的. 负电荷转移出表面, 因而表面以下形成空穴积累层, 而表面 H 原子吸附空气中带负电的离子团如  $\text{HCO}_3^-$  等<sup>[19]</sup>.

尽管已有大量的实验研究, 但从理论上研究这种表面电导成因的工作却很少见. 大量的理论研究工作关注于氢吸附金刚石表面的构型及相关的性质<sup>[20-25]</sup>. 理想的金刚石(001)面每个 C 原子有两个悬挂键, 如果完全被 H 原子饱和, 则氢的覆盖度应为 2, 即表面每个 C 原子的悬挂键都被两个 H 原子饱和. 而采用超软赝势和共轭梯度方法<sup>[23,25]</sup>和 Car-Parrinello 分子动力学模拟方法<sup>[22]</sup>, 都发现覆盖度为 2 的表面构型不稳定, 由于表面 H 原子间距离过小而存在强烈的排斥作用. 而不同方法计算所得的氢的覆盖度为 1 (每个表面 C 原子吸附一个 H 原子)的构型和能量基本一致而且与实验结果<sup>[16]</sup>相符. 对于覆盖度在 1 和 2 之间的吸附构型, 各种方法提出了很多种可能的结构, 包括覆盖度为 1.2, 1.33, 1.5 以

\* 国家自然科学基金(批准号 60021403)和国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA325090)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: czgu@aphy. iphy. ac. cn

及 C—H 键旋转或倾倒的覆盖度为 2 的构型,但对于哪一种构型能够稳定存在,目前仍在争论中,而且实验上也没有相应的发现.因此,我们在计算中选取能够稳定存在的氢覆盖度为 1 的表面构型作为研究对象.

本文采用第一性原理方法,可以很好地计算出不同构型的电荷密度分布,而表面附近区域的电荷分布情况对于分析表面电学性质是非常重要的.本文的工作就是在构型计算的基础上,分析表面附近区域的空间电荷分布,从而深化我们对金刚石表面的电学特性微观成因的理解.

## 2. 计算方法

第一性原理方法的计算采用 Vienna 从头计算模拟程序包 VASP 进行计算<sup>[26]</sup>.VASP 应用超软赝势和平面波基.平面波的能量截断为 300 eV.我们选取梯度修正近似(GGA)形式的非局域关联势.表面布里渊区用 Monkhotst-Pack 方法取  $2 \times 2 \times 1$  个  $K$  点进

行积分.当作用于所有弛豫原子上的力小于  $1 \text{ eV/nm}$  时,计算停止.

金刚石表面用一块由 10 层 C 原子组成的薄片来模拟.薄片由包含 20 个 C 原子(每层 2 个)的原胞沿平行于表面的方向无限周期性展开而得.薄片上方有大约 0.8 nm 的真空(我们也计算过更大的真空间隔,结果基本一致).薄片最下面一层 C 原子的悬挂键用一个单层的 H 原子终止.弛豫后将最下面的一层 H 原子和三层 C 原子固定,在以后的计算中保持不动.我们计算的体金刚石晶格常数为 0.3567 nm,与实验值一致.

## 3. 氢吸附金刚石(001)表面的结构

我们首先计算了清洁以及单层氢吸附的金刚石(001)表面.图 1 为这两种结构的侧视图.我们计算所得的表面层的键长和键角值与其他文献计算结构的比较由表 1 给出.

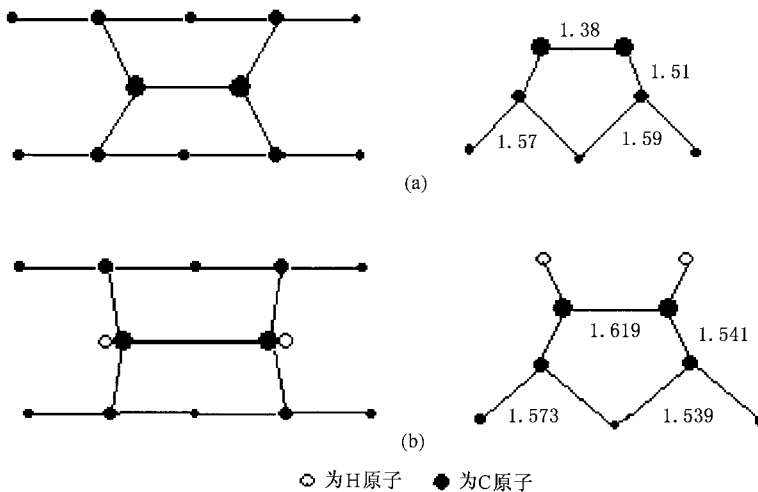


图 1 金刚石(001)表面结构侧视图 (a)为  $\alpha(001)(2 \times 1)$  表面 (b)为  $\alpha(001)(2 \times 1)$  H 表面

表 1 清洁及单层氢吸附表面上面两层 C—C 及 C—H 键长和键角的计算值和其他文献中的值

晶格常数/nm	清洁的 $(2 \times 1)$ 表面		$(2 \times 1)$ H 表面			
	$d_{11}(\text{C—C})/\text{nm}$	$d_{12}(\text{C—C})/\text{nm}$	$d(\text{C—H})/\text{nm}$	$d_{11}(\text{C—C})/\text{nm}$	$d_{12}(\text{C—C})/\text{nm}$	H—C—C 键角/ $^\circ$
0.3567(本文)	0.1382	0.1510	0.1099	0.1619	0.1541	113
0.3574(文献[25])	0.138	0.151	0.110	0.162	0.154	113
0.353(文献[24])	0.137	0.150	0.111	0.163	0.153	113
0.356(文献[22])	0.138	未给出	0.111	0.163	未给出	113.1
0.362(文献[20])	0.140	0.152, 0.155	0.117	0.167	0.159	113.9

理想的金刚石(001)表面每个 C 原子有两个悬挂键,是不能稳定存在的.为饱和表面悬挂键,相邻的两个 C 原子相互靠近,形成由一个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键组成的双键,从而在表面形成的二聚体排成的列.我们得到的二聚体是对称的,与文献[22,24,25]所得的结果一致.而 Yang 小组<sup>[20]</sup>得到的是类似于  $(4 \times 2)$ 再构的 Si(001)表面上存在的不对称的二聚体<sup>[27]</sup>.形成不对称二聚体的原因是  $\pi$  键与 Jahn-Teller-like 扭曲相竞争的结果<sup>[28,29]</sup>.对于再构的 Si(001)表面,形成的  $\pi$  键和反  $\pi$  键态间的能量间隙很小,发生二聚体扭曲后,悬挂键能级距离增大,表面更加稳定.而对于  $(2 \times 1)$ 再构的金刚石(001)表面,对称的二聚体已能保证填满的  $\pi$  键和空的反  $\pi$  键态之间有足够大的能量间隙,所以清洁的金刚石(001)表面只形成对称的二聚体排列,这也与扫描隧道显微镜观测到的一致<sup>[16]</sup>.与以前的计算相似,我们得到碳碳二聚体的键长为 0.1382 nm,略大于碳碳双键的长度(0.134 nm).最表面原子和表面下一层原子之间的键长(0.1510 nm)较体结构键长(0.1545 nm)小.

当 H 原子覆盖度为 1 时,表面 C 原子的一个悬挂键与 H 原子成键,另一个悬挂键仍与近邻原子上剩余的悬挂键结合,使得吸附单层 H 原子的金刚石(001)表面仍保持  $(2 \times 1)$ 再构的形式.但表面碳碳键的强度大大减弱,键长增至 0.1621 nm,大于体结构的碳碳键长.最表面原子与表面下一层原子间键长(0.154 nm),略小于体结构的键长.由于不同计算方法选取的晶格常数不同,我们也比较了 H—C—C 的键角,可以看到不同方法所得的键角都接近  $113^\circ$ .

#### 4. 空间电荷分布的计算

金刚石表面吸附 H 原子后出现了特殊的电学性质,说明 C—H 键的形成改变了金刚石表面的电学性质.化学键的形成,实际上就是原子间电子云重新分布使整个体系达到能量最低的状态<sup>[30,31]</sup>.因此,要揭示金刚石表面独特电学性质的成因,就有必要考察 C—H 键引起空间电荷分布的变化.对于这一点,上述提到的理论工作中都没有涉及.鉴于此,我们计算了成键前后  $(2 \times 1)$ :H 金刚石(001)表面空间电荷分布变化的情况.

将单层吸氢构型的原胞所占空间划分一定的网格,则第一性原理计算可以给出空间各格点的电荷密度值( $\rho_1$ ).再取相同的网格,分别计算出自由的 H

原子在相应格点的电荷密度值( $\rho_2$ )和去掉 H 原子而 C 原子仍固定时在相应格点的电荷密度值( $\rho_3$ ),利用公式

$$\Delta\rho = \rho_1(\text{氢吸附金刚石表面}) - \rho_2(\text{自由的 H 原子}) - \rho_3(\text{去掉 H 原子的表面}),$$

就可以得到 H 原子成键前后空间各点的电荷密度值的变化  $\Delta\rho$ .本文的计算中,原胞空间(0.504 nm  $\times$  0.252 nm  $\times$  1.784 nm)被分为  $40 \times 20 \times 140$  个格点.

选取某一特定平面上各网点的电荷密度差值,可以画出电荷密度变化值的等值线图,就可以知道这个平面内得失电子的情况.图 2 给出的是  $\Delta\rho$  在(010)平面的分布情况,这个截面通过表面再构的碳碳键及碳氢键.图 2 中的虚线代表  $\Delta\rho < 0$  的等密度线,对应电荷减少的区域;实线代表  $\Delta\rho > 0$  的等密度线,对应电荷增多的区域.由图 2 可以看出,吸附在表面的 H 原子周围空间的电荷增多了,而同时碳碳键间的电荷明显减少.这说明原来碳碳键间的电荷在 H 原子与表面 C 原子成键后转移到 H 原子周围去了.H 原子外围也有少量的电荷损失,代表自由 H 原子的电子云在形成 C—H 键后向键间的转移.

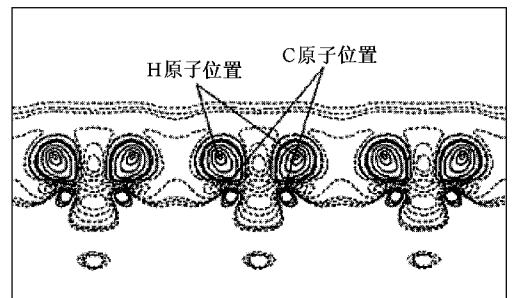


图 2 电荷密度分布差值等值线图.图中水平轴通过 C—C 键,垂直轴沿表面法线方向.实线代表  $\Delta\rho > 0$  的等密度线(即电荷增加的区域),虚线代表  $\Delta\rho < 0$  的等密度线(即电荷减少的区域).等密度线的值依次为 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.075, 0.05, -0.14, -0.125, -0.1, -0.075, -0.05, -0.025, -0.01, -0.0075, -0.005, 单位为  $10^3 e/\text{nm}^3$

将不同面内的电荷密度差值积分,还可以得出电荷密度沿某一方向变化的情况.我们将平行于表面的各层网格平面内的电荷差值分别积分,所得值以该平面距表层 C 原子平面的距离  $d$  为自变量作图(图 3).从图 3 可以看到,表面 0.3 nm 以下的电荷密度差值接近于零,这表明表面 0.3 nm 以下部分的空间电荷基本上没有发生变化.而在近表面区域(准确地,应为表面上下 0.3 nm 的范围内),空间电荷密

度明显变化.表面 C 原子层是失电荷最多的地方,而 C—H 键间偏向 H 原子的区域电荷增加最多.与图 2 得到的结果一致,H 原子外围电荷也有所减少.

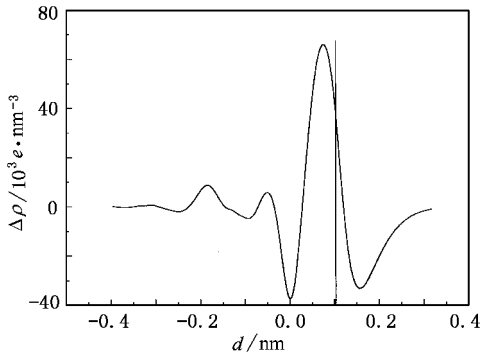


图 3 电荷密度差值  $\Delta\rho$  沿垂直表面方向的变化曲线 图中竖线为表面上吸附 H 原子的位置

## 5. 讨 论

从以上的计算可以看出,单层氢吸附的金刚石(001)表面 C—H 键的形成使得表面层电荷向 H 原子转移.表面上看,这一现象与碳元素和氢元素的电负性矛盾,因为碳的电负性为 2.5,大于氢元素的电负性 2.1.但实际上电负性并不是一个很确切的概念,只能用于定性的估计.当原子间形成化学键时,由于成键的原子轨道不同,化合价不同,电负性值

也会有所不同.如臭氧分子  $O_3$  是极性分子,这一点不能根据电负性来判断,因为分子中的中心 O 原子和配位 O 原子的成键轨道和价态实际是不同的.金刚石表面 C—H 键的形成,打开了原来清洁表面 C—C 双键中的  $\pi$  键. $\pi$  键本来是由 C 原子的 p 轨道电子云以“肩并肩”的方式交叠而成的, $\pi$  键打开后,p 轨道电子云与 H 原子的 s 轨道电子云形成“头碰头”的  $\sigma$  键,因而比原来更加稳定.而 p 轨道电子云是哑铃状的,其电荷密度较大的区域在离原子核远的地方,实际上就是更靠近 H 原子的区域.这样从电荷空间分布来看,C—H 键的形成就使得 H 原子周围的电子云增多了.电荷向 H 原子的转移使得金刚石表面带负电,并在表面以下会形成正的空间电荷层.引起表面层能带向上弯曲,产生负电子亲和势.这与文献 [17] 从实验得到的结果也是一致的.

## 6. 结 论

我们采用第一性原理方法研究了氢吸附的金刚石(001)表面的构型和电荷分布.通过对表面层区域成键前后空间电荷分布变化的分析,得出以下结论:吸附单层 H 原子后,金刚石(001)表面区域电荷重新分布,H 原子周围电荷增多,导致金刚石表面显负电,同时在表面以下区域形成正的空间电荷层.这可以认为是形成表面 P 型电导的原因之一.

[1] Li C H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1756 (in Chinese) 李灿华等 2000 物理学报 **49** 1756

[2] Qiu D J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 (in Chinese) 邱东江等 2002 物理学报 **51** 1870

[3] Weide J, Zhang Z, Baumann P K *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5803

[4] Landstrass M I, Ravi K V 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 975; Landstrass M I, Ravi K V *Appl. Phys. Lett.* **55** 1391

[5] Grot S A *et al* 1990 *IEEE Electron Device Lett.* **11** 100

[6] Maki T *et al* 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L1446

[7] Mori Y *et al* 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L987

[8] Albin S, Watkins L 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 1454

[9] Hayashi K, Yamanaka S, Watanabe H 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 744

[10] Jiang N, Ito T 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 8267

[11] Geis M W, Twichell J C 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1328

[12] Tsugawa K *et al* 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 927

[13] Kawarada H, Aoki M, Sasaki H *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1563

[14] Yun Y, Maki T, Kobayashi T 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3422

[15] Garrido J A, Nebel C E, Todt R *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 988

[16] Kawarada H, Sasaki H, Sato A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11351

[17] Kawarada H 1996 *Surf. Sci. Rep.* **26** 205

[18] Ri S G *et al* 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 5550

[19] Maier F, Riedel M, Mantel B *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3472

[20] Yang S H, Drabold D A, Adams J B 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5261

[21] Furthmüller J *et al* 1994 *Europhys. Lett.* **28** 659

[22] Zhang Z, Wensell M, Bemholc J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 5291

[23] Furthmüller J, Hafner J, Kresse G 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7334

[24] Hong S, Chou M Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9975

[25] Steckel J A, Kresse G, Hafner J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155406

[26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558; Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251; Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15; Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **54** 11169

- [ 27 ] Northrup J E 1993 *Phys. Rev. B* **47** 10032
- [ 28 ] Kress C , Fiedler M , Schmidt W G *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17697
- [ 29 ] Kruger P , Pollmann J 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1155
- [ 30 ] Li B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 202 ( in Chinese ) [ 李 波等 2003 物理学报 **52** 202 ]
- [ 31 ] Xie C K *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2804 ( in Chinese ) [ 谢长坤等 2002 物理学报 **51** 2804 ]

## Ab initio study of the hydrogen-adsorbed diamond ( 001 ) surface \*

Yu Yang<sup>1,2)</sup> Xu Li-Fang<sup>1)</sup> Gu Chang-Zhi<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> ( State Key Laboratory of Surface Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

<sup>2)</sup> ( State Key Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130012 , China )

( Received 27 November 2003 ; revised manuscript received 26 December 2003 )

### Abstract

The hydrogen-adsorbed diamond( 001 ) surface is studied by ab initio pseudopotential method. The bare and monohydride surface configurations are calculated. The alteration of the charge density redistribution of the monohydride surface shows the formation of the C—H bonding , which leads to electron transfer from carbon atoms in the surface layer to the absorbed H atoms. The mechanism of alteration for charge density redistribution is discussed , which provides a theoretical background for the previous experimental observations and the model of electrical properties of diamond surface.

**Keywords** : ab initio study , diamond ( 001 ) facet , adsorbed surface , charge density distribution

**PACC** : 7115A , 6820 , 8265M , 7360

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60021403 ) and the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2002AA325090 ).