

活性质吸附氢修饰金刚石表面的第一性原理研究

刘峰斌 陈文彬 崔岩 屈敏 曹雷刚 杨越

A first principles study on the active adsorbates on the hydrogenated diamond surface

Liu Feng-Bin Chen Wen-Bin Cui Yan Qu Min Cao Lei-Gang Yang Yue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 236802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.236802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含 Nb 或 Ge 的锆合金表面氧吸附行为的第一性原理研究

First-principle study of the oxygen adsorption on Zr surface with Nb or Ge

物理学报.2016, 65(9): 096802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096802>

Li 掺杂对 MgH₂(001) 表面 H₂ 分子扩散释放影响的第一性原理研究

First principles study on the H₂ diffusion and desorption at the Li-doped MgH₂(001) surface

物理学报.2016, 65(5): 056801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056801>

M' 型 GdTaO₄ 电子结构的第一性原理研究

First-principle calculation for electronic structure of M'-GdTaO₄

物理学报.2010, 59(4): 2836-2842 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.59.2836>

金刚石表面无定形碳氢薄膜生长的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations on the growth of thin amorphous hydrogenated carbon films on diamond surface

物理学报.2015, 64(1): 018102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018102>

单层 SbAs 和 BiSb 的表面修饰调控

Effects of surface regulation on monolayers SbAs and BiSb

物理学报.2016, 65(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217101>

活性质吸附氢修饰金刚石表面的第一性原理研究*

刘峰斌[†] 陈文彬 崔岩 屈敏 曹雷刚 杨越

(北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144)

(2016年7月8日收到; 2016年8月26日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 构建了不同活性质吸附氢修饰和氧修饰金刚石(100)表面, 计算了氢修饰和氧修饰金刚石(100)表面吸附体系的平衡态几何构型和态密度. 结果表明, 氢修饰金刚石表面与 H_3O^+ 离子间具有较强的相互作用, 在费米能级附近出现浅受主能级, 电荷会发生从氢修饰金刚石表面向吸附 H_3O^+ 离子迁移, 从而呈现p型导电性; 当吸附物为 H_3O^+ 离子和 H_2O 分子混合吸附时, 能带结构发生改变, 但是其导电性并没有发生变化. 相比之下, 含水分子和 H_3O^+ 离子的吸附物在氧修饰金刚石表面将发生分解, 不能稳定存在, 吸附体系仍呈现绝缘性质.

关键词: 第一性原理, 金刚石表面, 表面修饰, 电子结构

PACS: 68.43.Bc, 68.47.Fg

DOI: 10.7498/aps.65.236802

1 引言

金刚石薄膜是一种集多种优良性能于一体的功能半导体材料, 非常适用于制作大功率激光器、表面波器件以及作为光学窗口材料等^[1,2]. 1989年, Landstrass和Ravi^[3]首次发现金刚石薄膜经过氢等离子体溅射处理后, 原本呈现绝缘性的表面转而呈现p型高导电性, 而氧等离子体溅射处理的金刚石薄膜仍保持绝缘性能^[4]. 这种利用表面修饰方法获得导电性转变现象使金刚石薄膜非常适于制备各种平面电子和电化学微器件, 引起了研究者的广泛关注.

表面氢修饰金刚石薄膜呈现p型高导电性必然与氢原子有关. 最初, 研究者将其归因于表面C—H结构以及次表面H原子的存在^[5,6]. 然而, 进一步研究发现表面C—H键本身难以诱发受主能级, 不能获得p型高导电性^[7]; 次表面H原子虽然能够诱发受主能级, 但是为深受主能级, 也不是表面高导电性的成因^[8]. 随后, 研究者提出了“电荷转移模型”来解释金刚石薄膜的表面导电性能的变化. 该模型由Ri等^[9]提出, 由Maier等^[10]完善发

展起来. 他们认为金刚石薄膜表面的氢是高导电层形成的必要条件, 但是仅仅有氢是不够的, 还要把氢修饰的金刚石薄膜暴露于空气中吸附水层, 形成微型电化学系统, 水层中的活性离子基团与金刚石表面进行电子交换, 从而获得高导电性. 该模型一经提出, 就被大量研究者广泛接受并被广泛应用于表面修饰金刚石薄膜表面导电性导电机理的讨论^[11,12].

尽管该模型在一定程度上解释了表面修饰金刚石薄膜导电性, 并且基于该模型的表面修饰金刚石薄膜离子敏传感器也获得了发展. 但是, “电荷转移模型”也并不完美, Chakrapani等^[13]就曾在《Science》上针对该模型撰文指出, 鉴于氢修饰金刚石薄膜呈现的表面疏水性质, 利用表面吸附水层形成的微电化学系统进行电荷转移来解释金刚石薄膜表面的导电性很难让人信服. 最近的研究更是直接发现, 有些气体通入干燥的不含水的氢修饰金刚石薄膜表面区域时也表现出表面高导电性^[14,15], 而随着水蒸汽的引入, 金刚石薄膜的表面电导率反而会降低甚至消失^[14]. 这些结果都与“电荷转移模型”相矛盾.

* 国家自然科学基金(批准号: 51575004)和北京市自然科学基金(批准号: 3162010)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fbliu@ncut.edu.cn

基于此, 本文通过建立氢修饰金刚石薄膜表面吸附不同浓度水合氢离子的模型, 利用第一性原理对不同吸附氢修饰金刚石薄膜的平衡态几何结构进行研究, 并对不同模型的态密度和电荷分布进行分析. 研究结果对探明表面修饰金刚石薄膜导电机理具有一定的理论意义.

2 计算条件

所有计算均采用基于密度泛函理论的CASTEP软件进行. 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

化中, 采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法, 几何结构优化和能量计算中, 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 点网格进行积分. 所有计算中, 全能量、自洽场和能带的收敛精度优于 10^{-6} eV/atom.

对于单层氢修饰金刚石(100)表面而言, 表面 2×1 结构是其最稳定的结构 [5,16]. 考虑到计算效率和计算精度, 构造的氢修饰金刚石(100)表面有10个原子层, 其中有8个碳原子层, 每层的碳原子有8个. 在最顶层和最底层都添加一层氢原子以饱和碳原子的悬键. 为了防止库仑排斥作用的影响, 在氢修饰金刚石(100)表面上布置一个真空层,

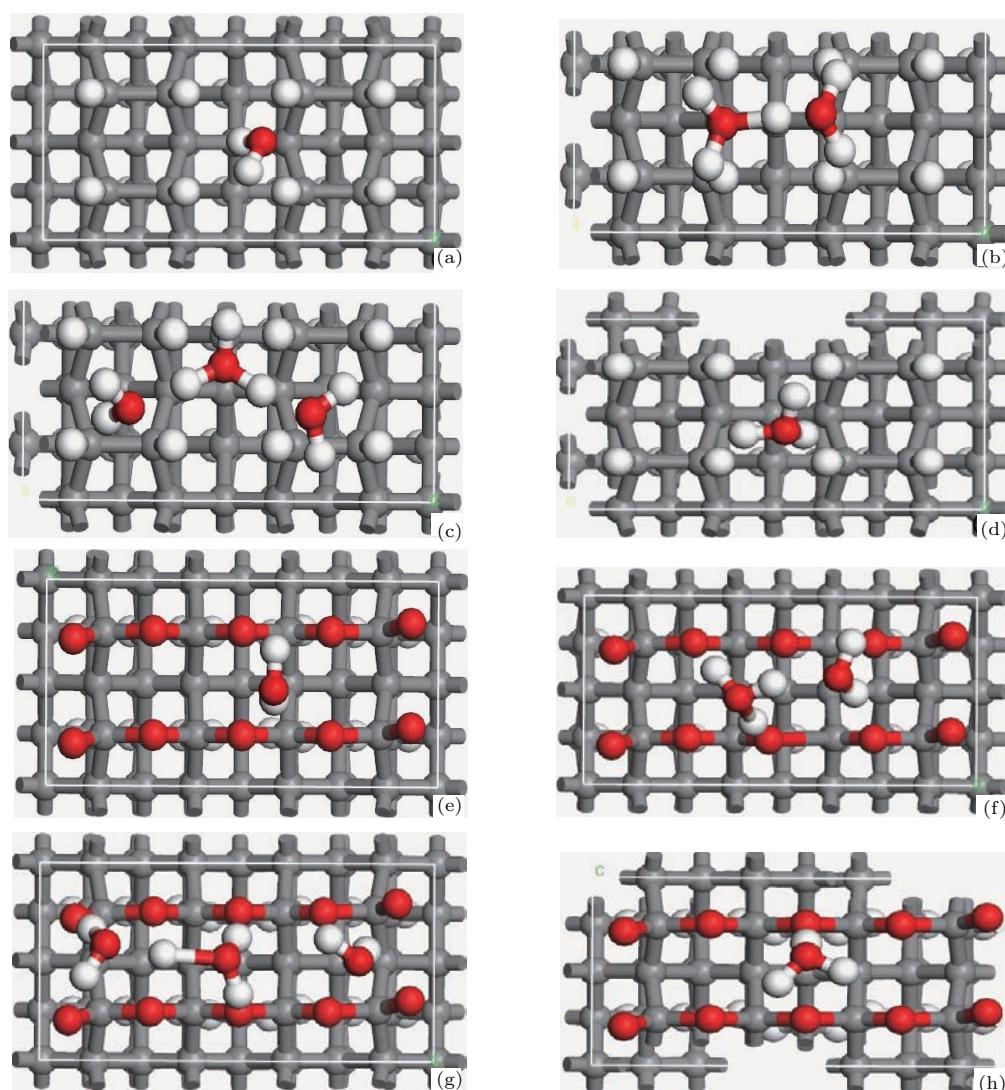


图1 (网刊彩色) 不同吸附氢、氧修饰金刚石(100)表面平衡态几何构型 [100] 视图 (a) C(100)-H:H₂O; (b) C(100)-H:H₂O+H₃O⁺; (c) C(100)-H:2H₂O+H₃O⁺; (d) C(100)-H:H₃O⁺; (e) C(100)-O:H₂O; (f) C(100)-O:H₂O+H₃O⁺; (g) C(100)-O:2H₂O+H₃O⁺; (h) C(100)-O:H₃O⁺

Fig. 1. (color online) Equilibrium geometry [100] views of hydrogen and oxygen modified diamond (100) surfaces with different adsorbates: (a) C(100)-H:H₂O; (b) C(100)-H:H₂O+H₃O⁺; (c) C(100)-H: 2H₂O+H₃O⁺; (d) C(100)-H:H₃O⁺; (e) C(100)-O:H₂O; (f) C(100)-O:H₂O+H₃O⁺; (g) C(100)-O:2H₂O+H₃O⁺; (h) C(100)-O:H₃O⁺.

其厚度为15 Å, 所有原子均可以自由弛豫. 另外, 为了计算吸附物的能量, 建立了一个大小为15 Å × 15 Å × 15 Å 的立方体真空盒, 计算用截断能300 eV. 为了对比, 氧修饰金刚石(100)表面模型也进行了计算. 大量文献^[17-19]证明常温下, 环醚结构为氧吸附金刚石薄膜表面的主要构型. 因此, 在相同参数条件的情况下, 建立起桥联形式的氧修饰金刚石(100)表面进行比较. 表面吸附的类型包括H₂O, H₃O⁺, H₂O+H₃O⁺和2H₂O+H₃O⁺. 吸附体系几何构型[100]视图见图1, 图中灰色球表示碳原子, 白色球表示氢原子, 红色球表示氧原子. 图中各种吸附体系表示如下: 针对氢修饰金刚石(100)表面, 单个水分子吸附体系表示为C(100)-H:H₂O, 一个水分子和一个H₃O⁺离子混合吸附表示为C(100)-H:H₂O+H₃O⁺, 一个H₃O⁺离子吸附表示为C(100)-H:H₃O⁺, 两个水分子和一个H₃O⁺离子混合吸附表示为C(100)-H:2H₂O+H₃O⁺; 针对氧修饰金刚石(100)表面, 上述吸附体系分别表示为C(100)-O:H₂O, C(100)-O:H₂O+H₃O⁺, C(100)-O:2H₂O+H₃O⁺和C(100)-O:2H₃O⁺.

3 结果与讨论

3.1 平衡态几何构型

为了研究吸附物与不同表面修饰金刚石薄膜的相互作用, 利用(1)式来分析不同吸附质与薄膜(100)表面的吸附能^[20]. 其中, E_{surface} 为表面修饰金刚石(100)表面的能量; E_{adlayer} 为吸附质的能量; $E_{\text{surface/adlayer}}$ 代表整个吸附系统的能量, $\Delta E_{\text{adsorption}}$ 为吸附质吸附在基底的吸附能.

$$\Delta E_{\text{adsorption}} = E_{\text{surface/adlayer}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{adlayer}}). \quad (1)$$

所计算吸附体系的吸附能结果列于表1中. 可以看出, 氢修饰金刚石薄膜对应的各种吸附质的吸附能均为负, 说明此吸附体系的形成是一个放热的过程. 当吸附体系中只有一个H₂O分子的时候, 体系的吸附能为-15.52 eV. 随着体系中出现了H₃O⁺且浓度升高后, 吸附能逐渐增加, 当体系H₃O⁺浓度增加至一定浓度时, 吸附能趋于一个平稳值.

对于氧修饰金刚石薄膜表面吸附系统, 相对应的各种吸附质的吸附能也为负, 说明此体系形成也

是一个放热过程. 但是, 吸附能数值相对于氢修饰薄膜体系的吸附能要小. 而且从表中可以看出, 随着吸附质中水合氢离子浓度的增加, 体系的吸附能也随之增加. 氢修饰与氧修饰金刚石薄膜表面与活性分子不同的吸附能可能与两种修饰金刚石表面不同的电负性有关^[21].

表1 氢、氧修饰表面不同吸附质对应的吸附能(单位为eV)

Table 1. Adsorption energy of hydrogen and oxygen modified diamond (100) surfaces with different adsorbates (unit: eV).

| 吸附质 | H ₂ O | 2H ₂ O+H ₃ O ⁺ | H ₂ O+H ₃ O ⁺ | H ₃ O ⁺ |
|-----|------------------|---|--|-------------------------------|
| 氢修饰 | -15.52 | -18.61 | -24.30 | -23.38 |
| 氧修饰 | -0.20 | -5.37 | -10.47 | -11.20 |

吸附物与不同修饰金刚石表面的相互作用会引起基底和吸附物的结构弛豫. 相比于金刚石中C—C键的变化, 表面吸附分子或离子的键长和键角变化会更加显著. 为了更为准确分析吸附物与金刚石基底间的相互作用, 本节分析不同吸附体系中吸附物几何结构参数的变化. 所得吸附在氢修饰金刚石表面的分子和离子结构变化如图2所示, 具体参数列于表2中. 其中, $r_{\text{OH-H}_2\text{O}}$ 表示H₂O中O—H键长; $\theta_{(\text{H-O-H})-\text{H}_2\text{O}}$ 表示H₂O中两个H—O键的夹角; $r_{\text{OH-H}_3\text{O}^+}$ 表示H₃O⁺中O—H键长; $\theta_{(\text{H-O-H})-\text{H}_3\text{O}^+}$ 表示H₃O⁺中两个H—O键的夹角. 通过对比吸附前后H₂O和H₃O⁺键长和键角的变化可以得出, 如果基底表面只吸附一个H₂O, 该分子的键长键角为0.977 Å/104.378°, 该参数较独立的H₂O分子来说, 键长和键角并未发生明显变化. 这说明氢修饰金刚石基底对单个H₂O分子吸附的作用力较小; 当基底上只吸附一个H₃O⁺时, 则该H₃O⁺的键长增加为1.015 Å, 增大了3.36%, 键角则明显减小, 说明基底与H₃O⁺离子相互作用较强, 使得吸附离子产生较大的弛豫. 该结果与两种吸附物与氢修饰金刚石薄膜表面的吸附能结果一致. 当混合吸附质体系中H₂O分子数量由2个减少为1个时, 吸附的水分子的键长键角变化程度降低, 而吸附的H₃O⁺参数变化不大. 这可能是因为吸附物除了受金刚石基底的作用外, 还存在吸附物中水分子与水合氢离子的相互作用. 当水分子变为1个后, H₃O⁺作用于水分子的力集中在该水分子上, 从而导致该水分子结构参数变化较大.

表2 H₂O和H₃O⁺在氢修饰金刚石薄膜平衡态几何构型的结构参数
Table 2. Equilibrium geometry of H₂O and H₃O⁺ after adsorption on the hydrogen modified diamond (100) surface.

| 表面结构 | C(100)-H:H ₂ O | C(100)-H:H ₃ O ⁺ | C(100)-H:H ₂ O+H ₃ O ⁺ | C(100)-H:2H ₂ O+H ₃ O ⁺ | H ₂ O | H ₃ O ⁺ |
|--|---------------------------|--|---|--|------------------|-------------------------------|
| $r_{\text{OH-H}_2\text{O}}/\text{\AA}$ | 0.977 | — | 1.010 | 0.982/0.997 | 0.976 | — |
| $\theta_{(\text{H-O-H})-\text{H}_2\text{O}}/(\text{^\circ})$ | 104.378 | — | 110.575 | 105.682/108.992 | 104.285 | — |
| $r_{\text{OH-H}_3\text{O}}/\text{\AA}$ | — | 1.015 | 0.992/1.351 | 1.001/1.106 | — | 0.982 |
| $\theta_{(\text{H-O-H})-\text{H}_3\text{O}}/(\text{^\circ})$ | — | 108.606/110.447 | 109.132/115.133 | 108.892/118.143 | — | 120.163 |

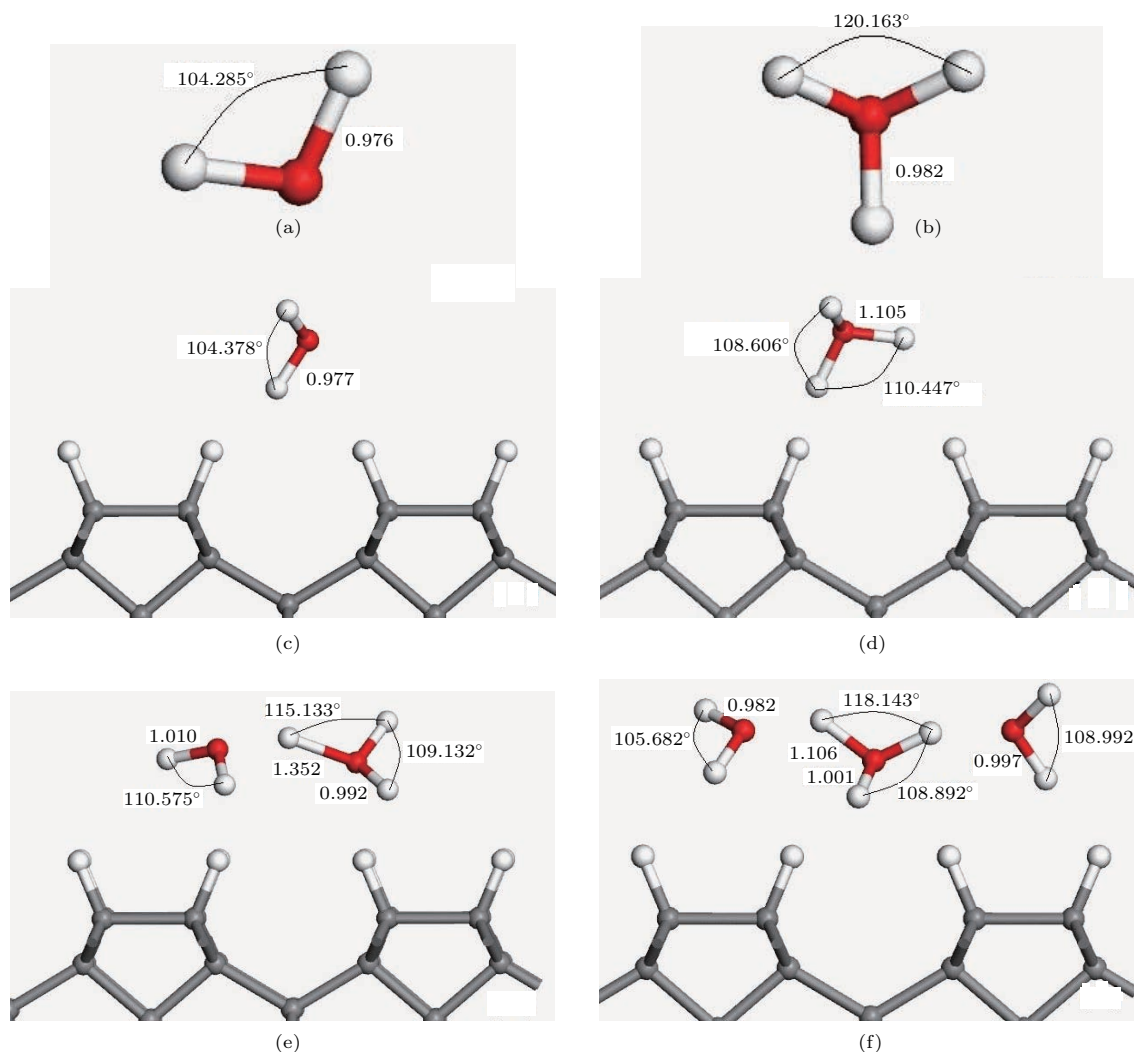


图2 (网刊彩色) 氢修饰金刚石(100)表面吸附分子平衡态几何构型 (a) H₂O; (b) H₃O⁺; (c) C(100)-H:H₂O; (d) C(100)-H:H₃O⁺; (e) C(100)-O:H₂O+H₃O⁺; (f) C(100)-O:2H₂O+H₃O⁺

Fig. 2. (color online) Equilibrium geometry of adsorbates on hydrogenated diamond (100) surface: (a) H₂O; (b) H₃O⁺; (c) C(100)-H:H₂O; (d) C(100)-H:H₃O⁺; (e) C(100)-O:H₂O+H₃O⁺; (f) C(100)-O:2H₂O+H₃O⁺.

对于氧修饰金刚石表面, 基底对单个H₂O体系的键长和键角分别为0.976 Å和103.359°, 与单独水分子相比基本没有变化, 这与其低达0.2 eV的吸附能结果一致, 表明两者相互作用较小. 而对单个H₃O⁺吸附体系而言, 所吸附H₃O⁺离子结

构参数变化较大, 这也符合其吸附能结果. 但是, 在水分子和水合氢离子混合吸附体系中, 吸附物质结构发生了明显改变. 在C(100)-O:H₂O+H₃O⁺和C(100)-O:2H₂O+H₃O⁺体系中, 水合氢离子分解为水分子和氢离子. 分解后的氢离子与氧

修饰表面发生键合, 结果如图3所示. 该现象说明这两种吸附体系是极其不稳定的, H_3O^+ 与水分子不能稳定存在于氧修饰金刚石表面. 从吸附能结果看, $\text{C}(100)\text{-O:H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$ 和 $\text{C}(100)\text{-O:2H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$ 两个体系的吸附能分别达到了 -10.47 和 -5.37 eV, 这主要是由 H_3O^+ 断键之后产生的氢离子与氧修饰基底表面形成 O-H 的结果.

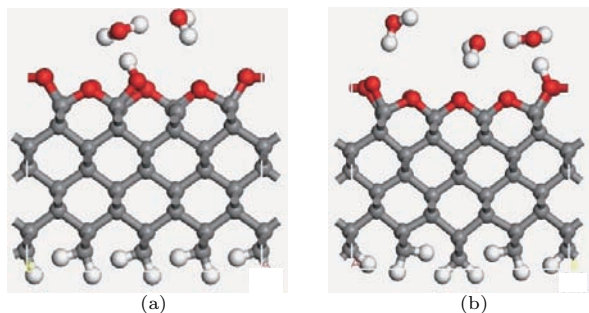


图3 (网刊彩色) H_3O^+ 分解图 (a) $\text{C}(100)\text{-O:H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$; (b) $\text{C}(100)\text{-O:2H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$

Fig. 3. (color online) Decomposition of adsorbed H_3O^+ ion: (a) $\text{C}(100)\text{-O:H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$; (b) $\text{C}(100)\text{-O:2H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$.

3.2 吸附体系的电子结构

各个氢修饰金刚石薄膜吸附体系的表面态密度如图4所示. 可以看出, 未吸附氢修饰金刚石和表面吸附一个 H_2O 体系带隙较宽, 不存在浅受主能级, 呈现绝缘性. 在表面吸附一个 H_3O^+ 体系中, 费米能级附近出现了明显的态密度峰, 该态密度峰来源于氢修饰表面与 H_3O^+ 之间的电荷迁移, 该电荷迁移导致了金刚石表面能带向上弯曲, 从而表现出 p 型导电性^[4]. 大量文献报道氢修饰金刚石表面高导电性时, 均推测诸如 H_3O^+ 离子等活性吸附物起到了关键作用, 认为氢修饰金刚石表面与活性吸附物的电荷迁移是引发表面高导电性的原因^[8,12,22,23]. 本文的研究结果进一步支持了这一观点. 当表面为包含了 H_2O 分子和 H_3O^+ 离子的混合吸附体系时, 能带结构发生了较大变化. 一方面, 费米能级附近的态密度峰向深能级方向有所迁移; 另一方面, 带隙中出现空表面态引起带隙显著缩小. 本文的结果显示含有 H_2O 分子和 H_3O^+ 离子混合吸附的体系仍然具有 p 型导电性. 这与文献^[14]报道不同. 文献^[14]报道当氢修饰金刚石薄膜表面暴露于无水分子存在的纯 NO_2 气体时, 表面表现出高导电性, 随着水蒸汽的通入, 导电性明

显下降并最终消失. 本文结果与文献结果的不同可能与文献中实验通入大量水蒸汽导致 NO_2 气体水中电离生成 H_3O^+ 离子浓度过低有关.

各个氧修饰金刚石薄膜吸附体系的表面态密度如图5所示. 从图中可以看出, 未吸附分子体系、表面吸附一个 H_2O 体系和表面吸附一个 H_3O^+ 体系能带结构相似, 均出现了较宽的带隙, 且在费米能级附近无态密度峰. 这说明这些吸附体系均呈现绝缘性. 从此结果可以得出, 表面吸附 H_2O 或者 H_3O^+ 并不能改变氧修饰金刚石薄膜本身绝缘性. 这与大量文献研究结果一致^[4,20]. 对于 $\text{C}(100)\text{-O:H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$ 和 $\text{C}(100)\text{-O:2H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{O}^+$ 两个体系, 其能带结构与表面吸附一个 H_2O 体系相似, 表现出绝缘性. 这与吸附物质中的 H_3O^+ 发生断键而分解成水分子和氢离子有关.

为了进一步分析吸附引起的电荷迁移情况, 进行了不同吸附体系的电荷布局分析. 电荷迁移结果列于表3中. 对于氢修饰金刚石薄膜吸附体系来说, 表面吸附单一 H_2O 后, H_2O 并未与基底之间进行电荷的转移, 这也能解释单一 H_2O 体系在态密度图中未出现表面态的原因, 说明了氢修饰金刚石薄膜表面只吸附水是无法导电的, Takagi 等^[24]通过电荷转移理论分析也得到了相类似的结果. 然而, 当氢修饰金刚石表面只吸附 H_3O^+ 时, 0.91 个电荷从基底转移到了 H_3O^+ 中, 表现出了高的电荷转移量, 对应的体系态密度图中也出现了明显的表面态, 该体系生成时所产生的吸附能也较大. 电荷从基底迁移到吸附的 H_3O^+ 中导致氢修饰金刚石表面产生空穴集聚, 呈现 p 型导电性. 文献^[25]在暴露于湿润空气的氢修饰金刚石薄膜样品室中通过向薄膜表面通入 NO_2 后发现, 随着 NO_2 通入量的增加, 金刚石薄膜表面的电阻率降低. 研究者将其归因于 NO_2 与空气中的水分子发生水解反应后生成 H_3O^+ , 从而在氢修饰金刚石薄膜表面与 H_3O^+ 间发生电荷转移, 从而增强了薄膜的导电性. 其他文献也实验发现在一定湿度环境下金刚石薄膜表面通入 O_3 ^[26], NO_2 ^[27-29], NO ^[28,29], COCl_2 等^[30]能促进 H_3O^+ 生成的气体后, 薄膜的导电性均显著升高; 然而在通入 H_2S ^[22], NH_3 ^[25,28], N_2O ^[28], CO ^[28]等抑制 H_3O^+ 生成的气体后, 薄膜的导电性降低. 本文的理论计算支持文献的实验结果. 随着 H_2O 分子数量的增加, 总的电荷转移的数量与

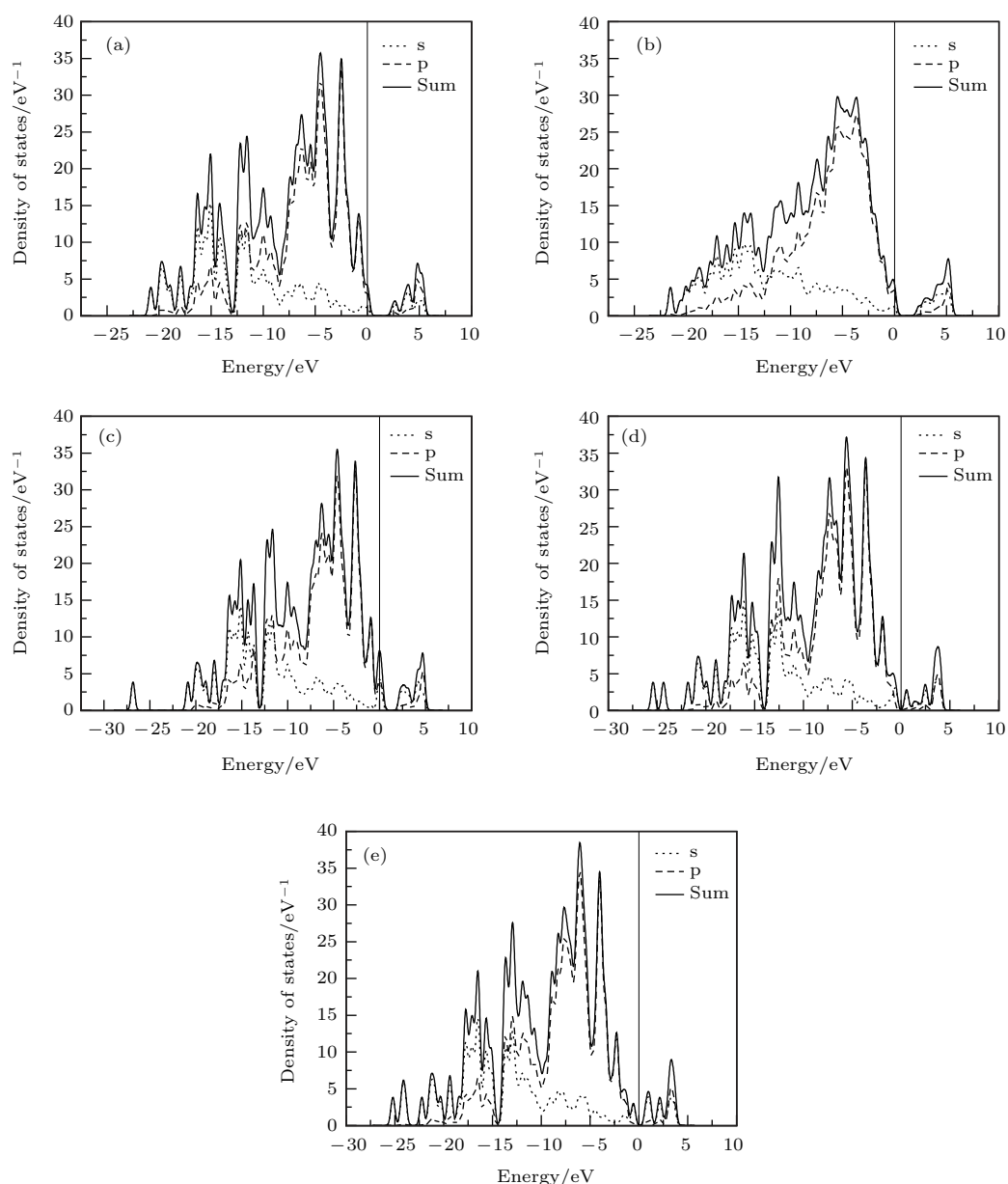


图4 (网刊彩色) 氢修饰金刚石薄膜表面态密度 (a) C(100)-H; (b) C(100)-H:H₂O; (c) C(100)-H:H₃O⁺; (d) C(100)-H:H₂O+H₃O⁺; (e) C(100)-H:2H₂O+H₃O⁺

Fig. 4. (color online) Surface density of states for different hydrogen modified diamond (100) surfaces: (a) C(100)-H; (b) C(100)-H:H₂O; (c) C(100)-H:H₃O⁺; (d) C(100)-H:H₂O+H₃O⁺; (e) C(100)-H:2H₂O+H₃O⁺.

只吸附 H₃O⁺ 时并未有显著的变化, 仍然呈现 p 型导电. 这一现象与部分实验结果一致 [26,28]. 但是, 与文献 [12, 14] 实验结果有所不同. 这可能与计算中模型的 H₃O⁺ 浓度与文献 [12, 14] 实验中水解产生的 H₃O⁺ 浓度不同有关. 文献 [12] 提出相对湿度对氢修饰金刚石薄膜导电性的影响存在节点, 当相对湿度变化跨越节点浓度时, 薄膜导电性会发生突变; 而相对湿度在一定浓度内变化, 没有达到节点时, 薄膜导电性变化平缓. 本文得出的随 H₂O 分子数量的增加并未影响薄膜导电性, 可能就是由于 H₂O 浓度范围未达到突变的浓度节点造成的.

表3 氢、氧修饰金刚石薄膜各分子体系吸附前后电荷转移量 (单位为 e)

Table 3. Values of transferred charge from hydrogen and oxygen modified diamond (100) surfaces and various adsorbates (unit: e).

| 吸附物 | H ₂ O | H ₃ O ⁺ | H ₂ O+H ₃ O ⁺ | 2H ₂ O+H ₃ O ⁺ |
|----------|------------------|-------------------------------|--|---|
| 吸附前电荷 | 0 | +1 | +1 | +1 |
| 氢修饰吸附后电荷 | 0 | +0.09 | +0.06 | +0.10 |
| 总电荷转移量 | 0 | 0.91 | 0.94 | 0.90 |
| 氧修饰吸附后电荷 | 0 | +0.53 | +0.59 | +0.62 |
| 总电荷转移量 | 0 | 0.47 | 0.41 | 0.38 |

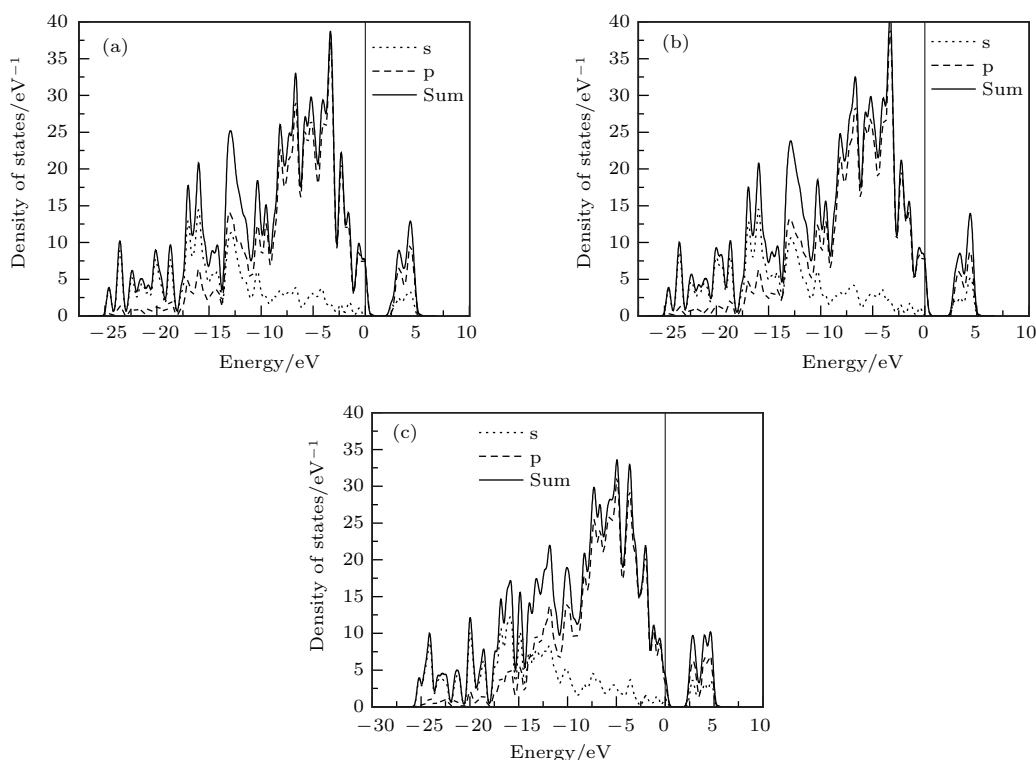


图5 (网刊彩色) 氧修饰金刚石薄膜表面态密度 (a) C(100)-O; (b) C(100)-O: H₂O; (c) C(100)-O: H₃O⁺
 Fig. 5. (color online) Density of states for different oxygen modified diamond (100) surfaces: (a) C(100)-O; (b) C(100)-O: H₂O; (c) C(100)-O: H₃O⁺.

对于氧修饰金刚石薄膜表面吸附体系, 表面吸附单一H₂O后, 表现出了与氢修饰金刚石薄膜相同的结果. 当薄膜表面开始吸附了H₃O⁺后, 吸附质体系与基底发生了电荷转移, 并且随着H₂O数量的增加, 电荷转移量呈现出了递减的趋势, 此结论与吸附能随H₂O数量的增加而降低相一致. 然而, 与氢修饰金刚石薄膜体系相比, 吸附质体系与氧修饰薄膜之间的电荷转移量要小, 说明了氧修饰金刚石薄膜吸附体系的导电性要比氢修饰的差得多. 对于C(100)-O:H₂O+H₃O⁺和C(100)-O:2H₂O+H₃O⁺两个体系, 电荷转移的原因可能是由于H₃O⁺断键后的氢离子和基底表面形成了O—H.

4 结 论

1) 氢、氧修饰金刚石薄膜吸附单个H₂O分子后, 吸附分子的几何结构并未发生太大变化, 且吸附能较小; 当吸附了H₃O⁺后, 氢修饰金刚石薄膜吸附体系几何结构发生显著改变, 吸附能增加, 随着吸附物中H₂O分子数量的增加, 吸附能呈现减弱趋势. 而吸附物中H₃O⁺离子在水分子环境下将

发生分解, 不能稳定存在.

2) 氢修饰金刚石表面吸附单个H₂O分子后, 体系间存在带隙, 基底与吸附层之间均未出现电荷转移. 当吸附单一H₃O⁺后, 氢修饰金刚石薄膜体系中费米能级位置出现浅受主能级, 金刚石表面电荷向所吸附H₃O⁺迁移, 呈现p型导电性, H₂O分子的存在没有改变p型导电性; 对于氧修饰金刚石表面, 吸附物没有改变其能带结构, 吸附体系仍然呈现绝缘性.

参考文献

- [1] Drory M D, Hutchinson J E 1994 *Science* **263** 1753
- [2] Dai D H, Zhou K S 2001 *Preparation Process and Application of Diamond Thin Film Deposition* (Beijing: Metallurgical Industry Press) pp1-7 (in Chinese) [戴达煌, 周克崧 2001 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用 (北京市: 冶金工业出版社) 第1-7页]
- [3] Landstrass M I, Ravi K V 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1391
- [4] Shirafuji J, Sugino T 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 706
- [5] Kawarada H, Sasaki H, Sato A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11351
- [6] Hayashi K, Yamanaka S, Watanabe H, Sekiguchi T 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 744

- [7] Goss J P, Hourahine B, Jones R, Heggie M I, Briddon P R 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 8973
- [8] Goss J P, Jones R, Heggie M I, Briddon P R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115207
- [9] Ri S G, Tashiro K, Tanaka S, Fujisawa T, Kimura H 1999 *Appl. Phys.* **38** 3492
- [10] Maier F, Riedel M, Mantel B, Ristein J, Ley L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3472
- [11] Nebel C E 2007 *Science* **318** 1391
- [12] Mareš J J, Hubik P, Kristofik J, Ristein J, Strobel P, Ley L 2008 *Diamond Relat. Mater.* **17** 1356
- [13] Chakrapani V, Angus J C, Anderson A B, Wolter S D, Stoner B R, Sumanasekera G U 2007 *Science* **318** 1424
- [14] Kubovic M, Kasu M, Kageshima H, Maeda F 2010 *Diamond Relat. Mater.* **19** 889
- [15] Sato H, Kasu M 2012 *Diamond Relat. Mater.* **24** 99
- [16] Bobrov K, Mayne A, Comtet G, Dujardin G, Hellner L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195416
- [17] Pehrsson P E, Mercer T W 2000 *Surf. Sci.* **460** 49
- [18] Pehrsson P E, Mercer T W 2000 *Surf. Sci.* **460** 74
- [19] Pehrsson P E, Mercer T W 2002 *Surf. Sci.* **497** 13
- [20] Hassan M M, Karin L 2014 *Phys. Chem. C* **118** 22995
- [21] Rutter M J, Robertson J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 9241
- [22] Giriya K G, Nuwad J, Vatsa R K 2013 *Diamond Relat. Mater.* **40** 38
- [23] Liu F B, Li J L, Chen W B, Cui Y, Jiao Z W, Yan H J, Qu M, Di J J 2016 *Front. Phys.* **11** 116804
- [24] Takagi Y, Shiraishi K, Kasu M, Sato H 2013 *Surf. Sci.* **609** 203
- [25] Sebastian B, Andreas H, Gerhard M, Jose G, Martin S 2013 *Sens. Actuat. B* **181** 894
- [26] Helwig A, Müller G, Garrido J A, Eickhoff M 2008 *Sens. Actuat. B* **133** 156
- [27] Wang Q, Qu S L, Fu S Y, Liu W J, Li J J, Gu C Z 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 103714
- [28] Helwig A, Müller G, Sberveglieri G, Eickhoff M 2009 *J. Sens.* **2009** 1
- [29] Groß A, Beulertz G, Marr I, Kubinski D J, Visser J H, Moos R 2012 *Sensors* **12** 2831
- [30] Davydova M, Stuchlik M, Rezek B, Kromka A 2012 *Vacuum* **86** 599

A first principles study on the active adsorbates on the hydrogenated diamond surface*

Liu Feng-Bin[†] Chen Wen-Bin Cui Yan Qu Min Cao Lei-Gang Yang Yue

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

(Received 8 July 2016; revised manuscript received 26 August 2016)

Abstract

Hydrogenated diamond film exhibits a high surface conductivity, which is very suitable for many in-plane micro-electronic and microelectrochemical devices. However, the surface conductivity mechanism of hydrogenated diamond film remains unclear up to now. It inevitably retards its further applications. This work is to elucidate the effects of active adsorbate and water molecule on surface conductivity of hydrogenated diamond film. By the first principles method based on density functional theory, several models corresponding to hydrogenated and oxygenated diamond (100) surfaces physisorbed with various active adsorbates are built up. The adsorbed species include H_3O^+ ion mixed with H_2O molecules with different concentrations. The adsorption energy, equilibrium geometry and density of states corresponding to the adsorption system are investigated. At the same time, the electron populations for different atoms of the physisorbed adsorbates are studied. The results show that the equilibrium geometry of H_3O^+ ion relaxes significantly after adsorption on hydrogenated diamond (100) surface. In addition, its adsorption energy increases dramatically compared with the system of individual H_2O molecule adsorbed on hydrogenated diamond (100) surface. It follows that the strong interactions occur between H_3O^+ ion and hydrogenated diamond surface. With the concentration of the adsorbed H_2O molecules increasing, the adsorption energy between the adsorbate and hydrogenated diamond (100) surface decreases gradually. It indicates that the interactions between H_3O^+ ion and the substrate weaken as the water molecule concentration increases. Concerning the electronic structure of H_3O^+ ion adsorbed on hydrogenated diamond (100) surface, shallow acceptors appear near Fermi level, which arises from charge transfer from hydrogenated diamond surface to adsorbed H_3O^+ ion. Therefore, hydrogenated diamond surface exhibits a p-type conductivity. With regard to the mixed adsorptions of H_3O^+ ion and H_2O molecule, no significant effect on its conductivity is detected, though its surface energy band structure changes. At the same time, the electron transfers from hydrogenated diamond (100) surfaces to the adsorbates are also similar for all the systems with the adsorbates including one H_3O^+ ion and different H_2O molecules. Thus, the adsorbed H_2O molecule concentration in this work has no effect on the surface conductivity of hydrogenated diamond surface. However, the adsorbates containing H_2O molecules and H_3O^+ ion physisorbed on oxygenated diamond (100) surfaces do not exist stably. The H_3O^+ ion will decompose into one H_2O molecule and one H atom, which form H—O bond with one O atom of oxygenated diamond surface. All the oxygenated diamond surfaces with various adsorbates exhibit an electric insulativity.

Keywords: first principles, diamond surface, surface modification, electronic structure

PACS: 68.43.Bc, 68.47.Fg

DOI: 10.7498/aps.65.236802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51575004) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 3162010).

[†] Corresponding author. E-mail: fbliu@ncut.edu.cn