

氧吸附金刚石(100)表面的电子结构

刘峰斌 汪家道 刘 兵 李学敏 陈大融

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084; 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084.

E-mail: lfb02@mails.tsinghua.edu.cn)

摘要 利用基于密度泛函理论的第一原理方法, 计算了桥接型和顶接型氧吸附金刚石(100)表面的平衡态几何结构和电子结构. 结果表明, 桥接型氧吸附金刚石(100)表面带隙中不存在表面态, 价带中的占据态主要由 O 2p 未成键轨道和 C—O 轨道、C—H 轨道作用诱发, 而顶接型氧吸附金刚石(100)表面带隙中存在未占据态, 来源于 C 2p 和 O 2p 的未成键轨道, 价带中占据态则由 O 2p 未成键轨道和 C=O π 键诱发.

关键词 第一原理 氧吸附 金刚石(100)表面 电子结构

金刚石是一种具有独特物理化学性能的非金属材料, 有着广泛的应用前景^[1~3]. 化学气相沉积所得的金刚石表面主要呈现(100)、(111)和(110)三种取向. 其中, 相比于另外两个晶面, (100)表面具有更高的化学活性和原子级的表面粗糙度^[4,5], 因此也成为科学工作者研究的热点.

在当前制造金刚石的各种化学气相沉积工艺中, 氢气是必不可少的辅助气体, 它能够抑制石墨相的生成, 提高所制造金刚石的质量, 同时也使得沉积的金刚石表面是一种氢吸附结构^[6]. 经过氧等离子体溅射, 在浓酸中煮沸, 阳极氧化甚至只是长期暴露于空气中放置, 金刚石表面吸附的氢原子会被氧原子所取代, 进而形成一种氧吸附结构表面^[7~9]. 研究者们对两种吸附表面的电学性能进行了研究, 发现氢吸附金刚石表面具有高导电性和负电性, 而氧吸附表面则呈现低导电性和正电性^[10~14], 这些特性更加激起了研究者们浓厚兴趣.

近十年来, 研究者对氢吸附金刚石(100)表面进行了较多理论和实验上的研究^[15~21], 而关于氧吸附金刚石(100)表面的研究则较少. Hossain等^[22]研究了氧原子替代氢吸附表面氢原子的过程, 发现氧吸附表面存在羰基(C=O)和环醚(C—O—C)结构. Pehrsson等^[23]也通过HREELS观察到了类似的氧吸附结果, 并且随着氧等离子体溅射温度升高, 氧的覆盖率接近一个分子的饱和层. 相比之下, 在理论上对氧吸附金刚石的研究则鲜有报道, Sque等^[24]利用*ab initio*方法计算了氧原子替换氢原子过程中的相互作用. Loh等^[25]利用局域密度近似(LDA)方法研究了氧吸附金刚石(100)表面的表面态, 但是, 对表面态的成键及其电荷密度没有进行分析, 另外, LDA方法具有低估晶格

尺寸, 从而降低计算精度的缺点^[26].

本文利用基于广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论, 计算以羰基结构存在的氧吸附金刚石(100)表面(顶接型)和以环醚结构存在的氧吸附金刚石(100)表面(桥接型)的表面电子结构, 并通过分析成键电荷密度分布, 阐明了表面态的诱发机理, 为金刚石的深入研究和实际应用打下理论基础.

1 计算方法和物理模型

计算采用基于周期性密度泛函理论的 CASTEP 软件, 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. 几何结构优化中, 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)算法, 几何结构优化和能量计算中, 平面波截断能量为 300 eV, k 点采样取 $4 \times 4 \times 1$. 所有计算中, 能量、自洽场和能带的收敛精度皆为每个原子 1×10^{-5} eV. 通过计算检验, 利用所选择的参数计算出的平衡几何结构尺寸误差小于 0.4%, 能量误差小于 0.2%.

考虑到计算效率和计算精度, 构造的金刚石(100)表面超晶格物理模型为 8 个碳原子层, 每层的碳原子数量为 4 个, 如有吸附, 则在最上层和最下层各添加一个吸附层, 吸附原子数量随计算结构不同而变化, 真空层厚度选为 8 Å, 以防止发生库仑排斥. 另外, 所有模型最下两层固定不动, 代表体相结构, 其他各层允许自由弛豫. 经过计算检验(与 10 层碳原子结构和 15 Å 真空层厚度对比), 所选原子层数能够满足计算精度, 真空层厚度满足要求.

另外, 为了计算吸附过程的反应热, 还构造了氢分子和氧分子的超晶格模型, 分子隔离于一个边长为 10 Å 的立方体真空盒子中.

2 结果与讨论

本文计算了清洁金刚石(100)表面(C(100)-2×1)、氢吸附金刚石(100)表面(C(100)-2×1:H)、以环醚结构存在的桥接式氧吸附金刚石(100)表面(C(100)-1×1:O-BR)、以羰基结构存在的顶接式氧吸附金刚石(100)表面(C(100)-1×1:O-OT) 4种吸附表面的平衡态几何结构和表面态. 其中, 计算 C(100)-2×1 和 C(100)-2×1:H 的平衡态几何结构是为了与前人文献比较, 以进一步确定本文所建立的模型和选择的计

算参数是合理的.

2.1 平衡态几何构型

所计算的 4 种表面的平衡态几何构型参数见图 1 和表 1. 其中, 图中白色圆球代表碳原子, 黑色小直径圆球代表氢原子, 黑色大直径圆球代表氧原子, 左侧为[100]面视图, 右侧为[011]面视图.

表 1 中所列参数与图 1 中一一对应, 其中, r_{CH} 表示 C—H 键长; r_{CO} 表示 C—O 键长; r_{dimer} 表示 C—C 二聚体键长; $\theta_{(H-C-H)}$ 表示 C—H 键间夹角; $\theta_{(C-O-C)}$ 表

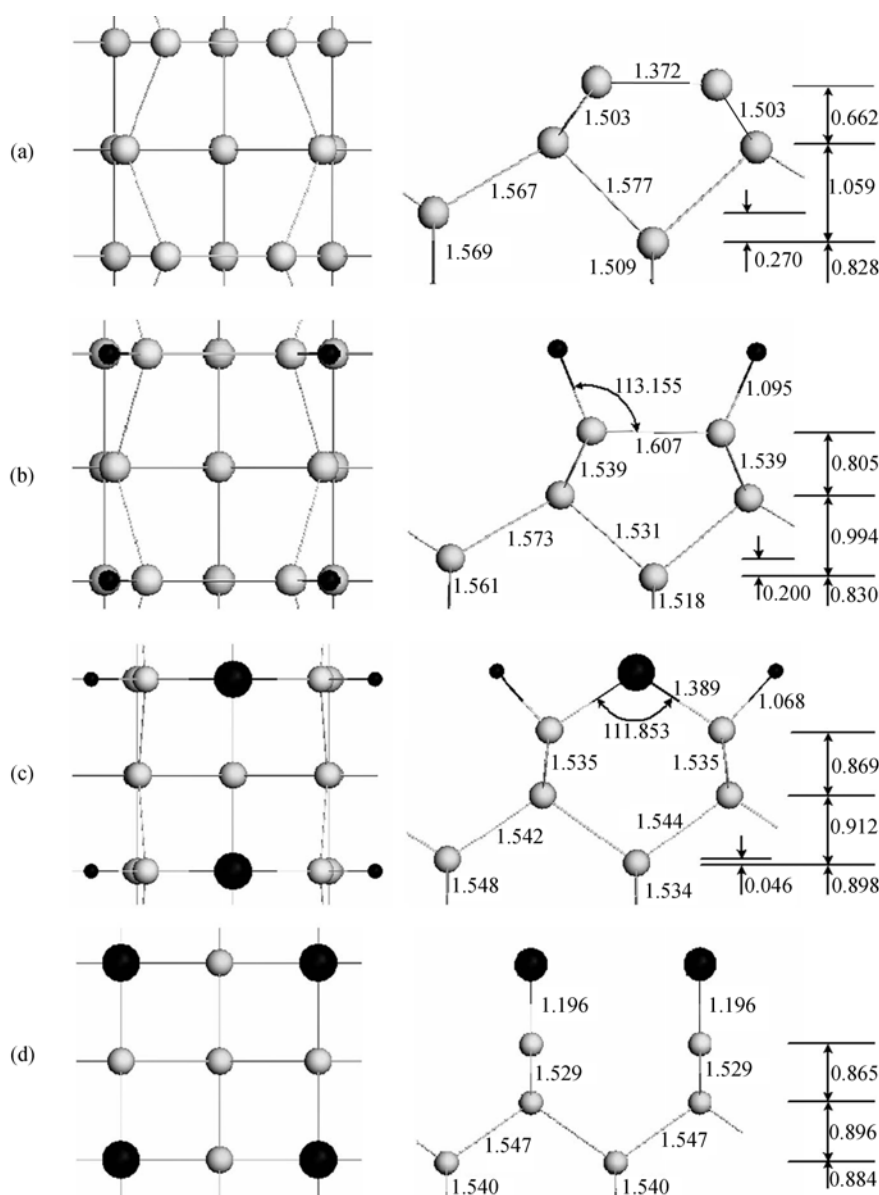


图 1 4 种金刚石(100)吸附表面平衡态的几何构型

(a) C(100)-2×1; (b) C(100)-2×1:H; (c) C(100)-1×1:O-BR; (d) C(100)-1×1:O-OT

表 1 4 种金刚石(100)表面平衡态几何构型的结构参数

表面构型	C(100)-2 × 1	C(100)-2 × 1:H	C(100)-1 × 1:O-BR	C(100)-1 × 1:O-OT
$r_{CH}/\text{\AA}$	—	1.095	1.068	—
$r_{CO}/\text{\AA}$	—	—	1.389	1.196
$r_{dimer}/\text{\AA}$	1.372	1.607	—	—
$\theta_{(H-C-H)}/(^{\circ})$	—	—	103.440	—
$\theta_{(C-O-C)}/(^{\circ})$	—	—	111.853	—
$\theta_{(H-C-C)}/(^{\circ})$	—	113.155	—	—
$\Delta S_{12}/\text{\AA}$	0.662	0.805	0.869	0.865
$\Delta S_{23}/\text{\AA}$	1.059~0.789	0.994~0.794	0.912~0.863	0.896
$\Delta S_{34}/\text{\AA}$	0.828	0.830	0.898	0.884

示C—O键间夹角; $\theta_{(H-C-C)}$ 表示C—H键和C—C键间夹角; ΔS_{12} , ΔS_{23} 和 ΔS_{34} 分别表示第 1 层和第 2 层、第 2 层和第 3 层以及第 3 层和第 4 层碳原子间的层间距. 本表关于图 1(a)和(b)两种构型的计算结果与Furthmüller等^[15]用*ab initio* LDA方法以及Davidson等^[16]用紧约束分子动力学方法计算得到的结果相吻合, (d)构型与文献[24]计算结果一致, 但(c)构型尚无文献报道.

桥接式氧吸附表面的 C—H 键长比氢吸附表面的 C—H 键长略有收缩, C—O 键长为 1.39 Å, 比 CO 分子的键长(1.13 Å)长 23%, 第 1 层碳原子间距缩短为 2.30 Å, 第 2 层为 2.49 Å, 分别比体相值(2.52 Å)减小了 8.8%和 1.3%, 第 3 层碳原子间间距与体相值相同, 这说明前两层沿表面方向发生了收缩. 在垂直表面方向, 最上两层碳原子层间距为 0.869 Å, 比体相值(0.892 Å)有所减小. 由于第 3 层碳原子发生同层不等高现象(高度差为 0.046 Å), 第 2 和第 3 层层间距分别为 0.912 和 0.863 Å, 分别比体相值略大和略小, 从而在垂直表面方向上产生了弯曲.

顶接式氧吸附表面的 C—O 键长为 1.20 Å, 略长于 CO 分子键长. 其最上 4 层碳原子层层间距分别为 0.865, 0.896 和 0.884 Å, 与体相值相比, 有所收缩和伸长, 但同层碳原子等高. 所以, 垂直表面方向虽然发生弛豫, 但不存在弯曲现象. 平行表面方向, 碳原子间距与体相值相比没有变化, 因此, 沿表面方向不发生弛豫.

另外, 根据反应热公式(1), 考察了氢、氧吸附反应的吸附热. 其中, ΔE 是反应热, ΣE_p 和 ΣE_r 分别代表生成物总能量和反应物总能量. 若所得 ΔE 为正值, 说明生成物总能量大于反应物总能量, 反应为吸热反应; 反之, 说明生成物总能量小于反应物总能量, 反应为放热反应.

$$\Delta E = \Sigma E_p - \Sigma E_r.$$

(1)

本文中氢、氧吸附反应和反应热结果如表 2 所示. 可以看到, 氢吸附过程是一种放热反应, 反应热为 -3.54×10^5 J/mol, 与文献[27]中的计算结果一致, 但略高于实验测得的 3.35×10^5 J/mol^[28], 这可能因为计算是不考虑温度影响的(绝对零度). 相比之下, 氧吸附过程则是一种吸热过程.

表 2 氢、氧吸附反应式和反应热

反应序数	反应式	反应热/ $J \cdot mol^{-1}$
1	$C(100)\text{-}2 \times 1 + 2H_2 = C(100)\text{-}2 \times 1:H$	-3.54×10^5
2	$C(100)\text{-}2 \times 1:H + O_2 = C(100)\text{-}1 \times 1:O\text{-}BR$	0.97×10^5
3	$C(100)\text{-}2 \times 1 + 2O_2 = C(100)\text{-}1 \times 1:O\text{-}OT$	0.52×10^5

2.2 表面电子结构分析

C(100)-1 × 1:O-BR 的表面局域态密度如图 2 所示. 可以看到, 在带隙中不存在表面态, 而在结合能为-22 eV 的价带深处(图 2(f)中的 位置), 存在一个非常强的态密度峰, 它从第 1 层碳原子延伸至第 2 层碳原子. 从表面吸附氧原子的态密度图可知, O 2s 轨道在-22 eV 处有着非常强的态密度. 另外, 从第 1 层碳原子的态密度看到, 同样在-22 eV 处, C 2s 轨道和 C 2p 轨道同样存在较高的态密度. 因此, 此处的强表面态是由 O 2s 诱发的 C 2s 和 C 2p 杂化形成的, 图 3(a)的电荷密度分布证实了这个推断. 对于-3.3~-5.4 eV 和-8 eV 的占据态(图 2(f)中 位置), 主要来源于 O 2p 和 C 2p 成键轨道和 C 2p 和 H 1s 成键作用(见图 3(b)), 即这些表面态可以由类 CO 分子轨道和 CH 分子轨道解释. 从-0.5~-2 eV 的靠近价带的占据态(图 2(f)中的 位置)对应的电荷密度分布(图 3(c))可知, 诱发此处占据态的原因是未成键的 O 2p 轨道. 另外, 在导带中约 4.8 eV 处存在一个明显的未占据态峰, 它是 O 2p 和 C 2p 反键轨道作用的结果.

C(100)-1 × 1:O-OT 表面局域态密度见图 4 所示. 在结合能为-22 eV 处, 存在一个明显的态密度峰, 这

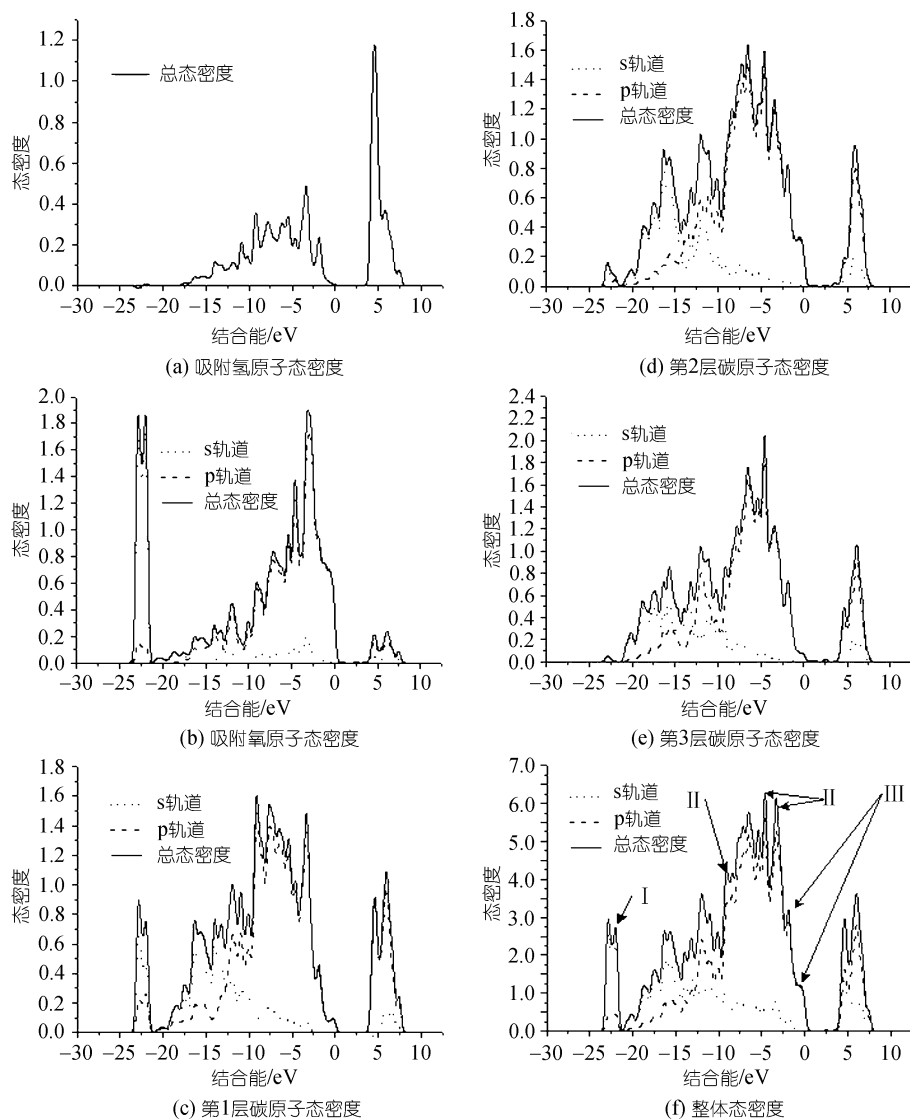


图2 C(100)-1 × 1:O-BR 表面态密度

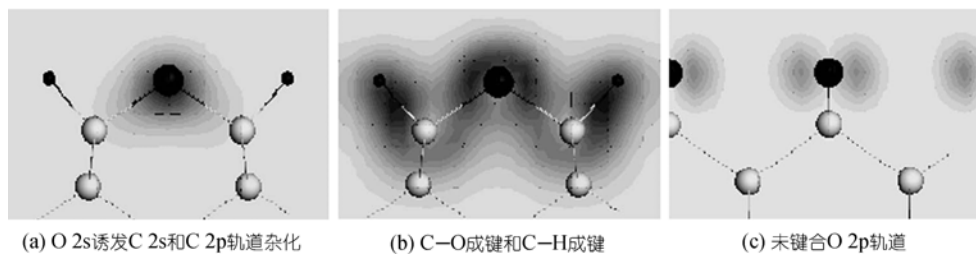


图3 C(100)-1 × 1:O-BR 表面电荷密度分布

个峰在氧原子层(图 4(a))和第 1 碳原子层(图 4(b))都很强,到第 2、第 3 层很快减弱(图 4(c)和(d)). 从轨道对这个占据态的贡献看, O 2s 轨道以及第 1 层碳原子的 C 2s 和 C 2p 轨道在-22 eV 处都存在明显的态密度

峰,结合-22 eV 处电荷密度分布(图 5(a))可知, O 2s 轨道诱发 C 2s 与 C 2p 轨道杂化是形成此表面态的根本原因. 最强的表面态在-5.6 eV 处(图 4(e)中 位置),此处电荷密度分布如图 5(b)所示,很明显它是由 O 2p

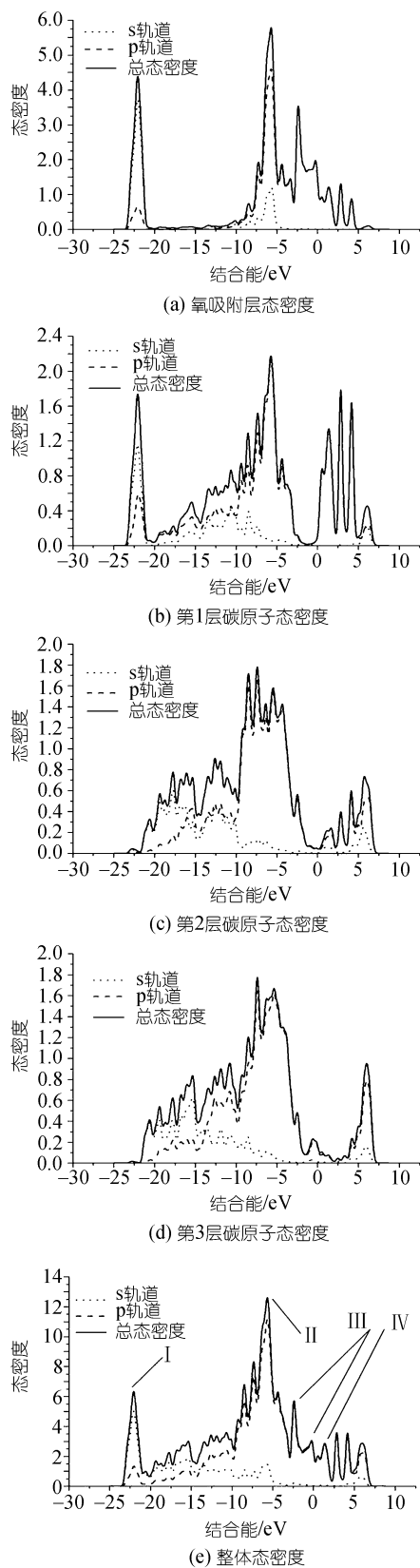


图 4 C(100)-1×1:O-OT 表面态密度

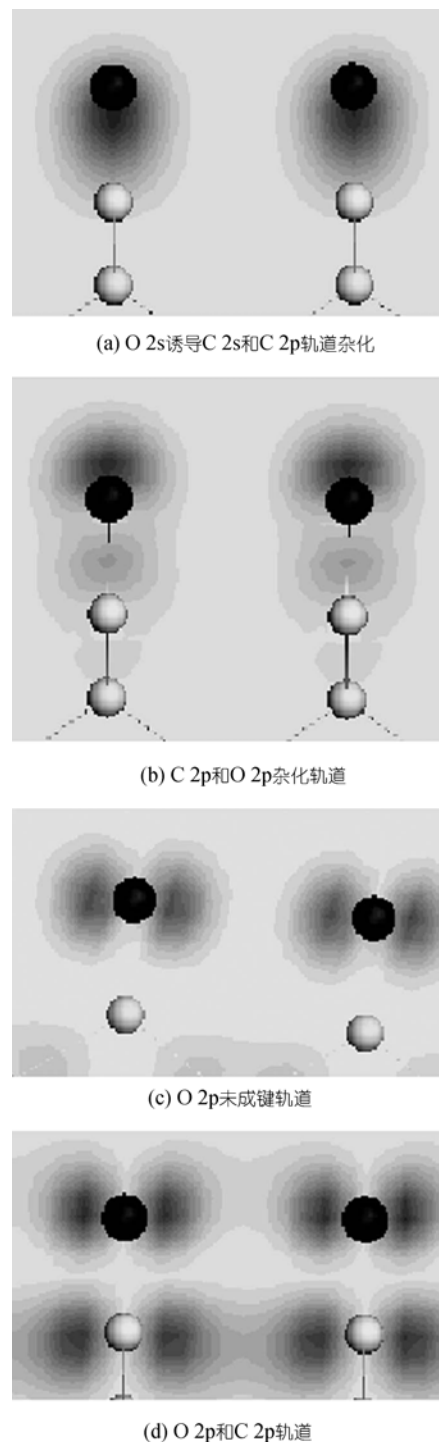


图 5 C(100)-1×1:O-OT 表面电荷密度分布

和 C 2p 杂化作用诱发的, 即 C=O π 键的作用结果, 这同 O 2p 轨道和 C 2p 轨道的态密度图也是一致的. 在图 4(e)中 位置, 靠近价带边缘(-0.3 ~ -2.5 eV)处, 具有一个占据态能带, 这是和 O 2p 轨道态密度一致的(图

4(a)), 而碳原子层没有这个能带. 另外, 从图 5(c)的电荷分布可知, 此态密度带是由 O 2p 未成键轨道诱发的. 值得注意的是, 不同于 C(100)-1 × 1:O-BR 表面, C(100)-1 × 1:O-OT 表面带隙间存在明显的态密度峰(图 4(e)中 位置), 它是由 O 2p 和 C 2p 未成键轨道诱发的(图 5(d)).

本文计算的 C(100)-1 × 1:O-BR 表面态与文献[25]利用紫外光电子能谱(UPS)和 X 射线光电子能谱(XPS)得到的氧吸附金刚石(100)表面的谱图是一致的, XPS 价带谱观察到-22eV 处存在一个谱峰, UPS 谱则分别在-8, -4.2 和-2 eV 处存在较强的谱峰, 这和我们计算得到的表面态是一一对应的.

3 结论

不同结构的氧吸附金刚石(100)表面的表面电子结构具有不同的特点和形成机理:

(1) C(100)-1 × 1:O-BR 表面的带隙中不存在表面态, 而 C(100)-1 × 1:O-OT 表面的带隙中存在着表面态, 这个表面态是由 O 2p 和 C 2p 未成键轨道诱发的;

(2) 在靠近价带边缘处, 两种氧吸附表面都存在占据态, 且都是来源于 O 2p 未成键轨道;

(3) 两个表面的较强表面态都存在于-5 eV 附近, 但形成机理不同. C(100)-1 × 1:O-BR 表面是由 O 2p 和 C 2p 成键轨道与 C 2p 和 H 1s 成键轨道作用形成的, 而 C(00)-1 × 1:O-OT 表面是 C=O π 键的作用结果.

致谢 感谢清华大学材料系提供计算用服务器. 本工作为国家自然科学基金(批准号: 50475018 和 50505020)和北京市科技计划资助项目.

参 考 文 献

- Kalish R, Reznik A, Uzan-Saguy C, et al. Is sulfur a donor in diamond? Appl Phys Lett, 2000, 76(6): 757—759[DOI]
- Rezek B, Nebel C E. Kelvin force microscopy on diamond surfaces and devices. Diamond Rel Mater, 2005, 14(3-7): 466—469[DOI]
- Saito T, Park K, Hiram K, et al. Fabrication of diamond MISFET with micron-sized gate length on boron-doped (111) surface. Diamond Rel Mater, 2005, 14(11-12): 2043—2046[DOI]
- Wolter S D, Stoner B R, Glass J T, et al. Textured growth of diamond on silicon via *in situ* carburization and bias-enhanced nucleation. Appl Phys Lett, 1993, 62(11): 1215—1217[DOI]
- Chu C J, D'Evelyn M P, Hauge R H, et al. Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces: Carbon-13 studies. J Appl Phys, 1991, 70(3): 1695—1705[DOI]
- Hamza A V, Kubiak G D, Stulen R H. Hydrogen chemisorption and the structure of the diamond C(100)-2 × 1 surface. Surf Sci, 1990, 237(1-3): 35—52[DOI]
- Pherrson P E, Mercer T W. Oxidation of the hydrogenated diamond (100) surface. Surf Sci, 2000, 460(1-3): 49—66[DOI]
- Hayashi K, Yamanaka S, Watanabe H, et al. Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films. J Appl Phys, 1997, 81(2): 744—753[DOI]
- Yagi L, Notsu H, Kondo T, et al. Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. J Electroanal Chem, 1999, 473(1-2): 173—178[DOI]
- Rutter M J, Robertson J. *Ab initio* calculation of electron affinities of diamond surfaces. Phys Rev B, 1998, 57(15): 9241—9245[DOI]
- Maier F, Ristein J, Ley L. Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces. Phys Rev B, 2001, 64(16): 165411-1—165411-7
- Yamanaka S, Ishikawa K, Mizuochi N, et al. Structural change in diamond by hydrogen plasma treatment at room temperature. Diamond Rel Mater, 2005, 14(11-12): 1939—1942[DOI]
- Maier F, Riedel M, Mantel B, et al. Origin of surface conductivity in diamond. Phys Rev Lett, 2000, 85(16): 3472—3475[DOI]
- Nebel C E, Rezek B, Shin D, et al. Electronic properties of H-terminated diamond in electrolyte solutions. J Appl Phys, 2006, 99(3): 033711-1—033711-4
- Furthmüller J, Hafner J, Kresse G. Dimer reconstruction and electronic surface states on clean and hydrogenated diamond (100) surfaces. Phys Rev B, 1996, 53(11): 7334—7351[DOI]
- Davidson B N, Pickett W E. Tight-binding study of hydrogen on the C(111), C(100), and C(110) diamond surfaces. Phys Rev B, 1994, 49(16): 11253—11267[DOI]
- Dai Y, Yan C X, Li A Y, et al. Effects of hydrogen on electronic properties of doped diamond. Carbon, 2005, 43(5): 1009—1014[DOI]
- Yu Y, Gu C Z, Xu L F, et al. *Ab initio* structural characterization of a hydrogen-covered diamond (001) surface. Phys Rev B, 2004, 70(12): 125423-1—125423-6
- Takeuchi D, Ri S -G, Kato H, et al. Total photoyield experiments on hydrogen terminated n-type diamond. Diamond Rel Mater, 2005, 14(11-12): 2019—2022[DOI]
- Ripalda J M, Gale J D, Jones T S, et al. Hydrogen-bridge bonding on semiconductor surfaces: Density-functional calculations. Phys Rev B, 2004, 70(24): 245314-1—245314-4
- Hoffman A, Lafosse A, Azria R. Sub-bandgap photoenhancement of electron emission and discharging of hydrogenated and hydrogen-free diamond surfaces. Phys Rev B, 2006, 73(8): 085423-1—085423-6
- Hossain M Z, Kubo T, Aruga T, et al. Chemisorbed states of atomic oxygen and its replacement by atomic hydrogen on the diamond (100)-(2 × 1) surface. Surf Sci, 1999, 436(1-3): 63—71[DOI]
- Pehrsson P E, Mercer T W. Oxidation of heated diamond C(100):H surfaces. Surf Sci, 2000, 460(1-3): 74—90[DOI]
- Sque S J, Jones R, Briddon P R. Structure, electronics, and interaction of hydrogen and oxygen on diamond surfaces. Phys Rev B, 2006, 73(8): 085313-1—085313-14
- Loh K P, Xie X N, Lim Y H, et al. Surface oxygenation studies on (100)-oriented diamond using an atom beam source and local anodic oxidation. Surf Sci, 2002, 505: 93—114[DOI]
- Teter M P, Payne M C, Allan D C. Solution of schrödinger's equation for large systems. Phys Rev B, 1989, 40(18): 12255—12263[DOI]
- Tamura H, Zhou H, Sugisako K, et al. Periodic density-functional study on oxidation of diamond (100) surfaces. Phys Rev B, 2000, 61(16): 11025—11033[DOI]
- Su C, Lin J -C. Thermal desorption of hydrogen from the diamond C(100) surface. Surf Sci, 1998, 406(1-3): 149—166[DOI]

(2006-01-11 收稿, 2006-05-15 接受)