

## 非晶碳薄膜振动拉曼光谱的第一性原理研究

牛 丽<sup>1,2</sup>, 朱嘉琦<sup>1\*</sup>, 高 巍<sup>3</sup>, 杜善义<sup>1</sup>

1. 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080
2. 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150025
3. 北京航空制造工程研究所高能束流加工重点实验室, 北京 100024

**摘要** 采用基于第一性原理的赝势平面波方法,对3个不同密度(2.6, 2.9和3.2 g·cm<sup>-3</sup>)非晶碳结构的振动态密度和振动拉曼光谱进行了研究。结构模型由快速“液体-淬火”方法模拟得到,振动频率和本征模由线性响应理论决定,拉曼耦合张量由有限电场方法计算。计算结果表明:当密度从2.6增加到3.2 g·cm<sup>-3</sup>时,*sp*<sup>3</sup>碳含量从50%增加到84.4%,G峰向高频区偏移,D峰和G峰的强度之比  $I_D/I_G$  减小,T峰向低频区偏移且T峰和G峰的强度之比  $I_T/I_G$  增大。该结果与实验结果显示出很好的一致性。依据原子振动的分析结果证实:拉曼光谱的G峰和D峰均来自于 *sp*<sup>2</sup> 碳原子的振动贡献,且G峰是由任何成对的 *sp*<sup>2</sup> 碳原子的伸缩振动产生的,T峰来自于 *sp*<sup>3</sup> 杂化碳原子的振动贡献,G峰和T峰峰位随结构的色散是由键长变化导致的。

**关键词** 第一性原理;非晶碳薄膜;拉曼光谱;振动态密度

**中图分类号**: O657.3, O751 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2438-04

### 引言

非晶碳(a-C),尤其是 *sp*<sup>3</sup> C含量超过80%的四面体非晶碳(ta-C)薄膜,除具有类似于金刚石的性质外还具有结构和性能可调、在室温下制备、表面光滑、沉积面积大等优点,因而在机械、电子、光学、生物等领域得到广泛应用。非晶碳膜可以说是金刚石和石墨结构的中间态,在电子结构上通常是 *sp*<sup>3</sup> 和 *sp*<sup>2</sup> 甚至 *sp*<sup>1</sup> 杂化电子的混合物。有多种表征方法用来探测价键结构,如核磁共振(NMR)、衍射(Diffraction)、拉曼光谱(Raman)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、椭圆偏振光谱、X射线光电子能谱(XPS)和电子能量损失谱(EELS)等<sup>[1,2]</sup>。其中,拉曼光谱测量由于具有测试简易、花费时间短和对样品无损伤等优点成为表征a-C的 *sp*<sup>2</sup> 和 *sp*<sup>3</sup> 键态的最有效的手段之一<sup>[3,5]</sup>。由于非晶材料缺少平移对称性,无序效应引起选择定则的破坏使得所有的振动模都是拉曼活性的。包含了全部振动态密度的a-C拉曼光谱在800~2000 cm<sup>-1</sup>区间内显示出共同的特征谱线,即一个中心在1500~1570 cm<sup>-1</sup>的宽峰。通过解谱可得到位于1560和1360 cm<sup>-1</sup>附近的G峰和D峰,以及在紫外激发下才能观察到的

位于1060 cm<sup>-1</sup>附近的T峰。G峰是由碳环和/或碳链中的所有 *sp*<sup>2</sup> 原子对的伸缩振动产生的;D峰是由六角碳环中 *sp*<sup>2</sup> 原子呼吸振动模式产生的<sup>[2,5]</sup>;T峰是由C—C *sp*<sup>3</sup> 振动产生的<sup>[6,8]</sup>。

一个经验的三阶段模型很好地描述了不同激发波长及不同结构碳材料的Raman光谱<sup>[5,6,9]</sup>。然而为理解非晶碳Raman光谱更深层次的物理本质,一个精确的理论建模是必要的。使用紧束缚近似方法计算的ta-C的共振Raman光谱与实际测量的Raman光谱极为一致,很好地描述了峰位和峰强随激发波长的色散,然而计算光谱中显示的G峰的双结构是不精确的<sup>[7,8]</sup>。本文从基于密度泛函理论的第一性原理出发,对3个不同密度a-C结构的非共振Raman光谱进行了计算,分析了微观结构和振动特点的关系。模型计算结果与实验结果相一致,并为分析非晶碳膜Raman光谱的测量提供了理论依据。

### 1 计算方法

理论建模Raman光谱通常需要可靠的结构模型、振动频率、振动本征模和Raman耦合张量。本文中3个不同密度

收稿日期: 2008-07-28, 修订日期: 2008-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(50602012)和中国博士后基金项目(20070420157)资助

作者简介: 牛 丽,女,1978年生,哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所博士研究生 e-mail: niuli1978@yahoo.com.cn

\*通讯联系人 e-mail: zhujq@hit.edu.cn

a-C的结构模型是采用基于第一性原理的 car-parrinello molecular dynamics (CPMD) 的快速“液体-淬火”方法模拟得到的, 结构建模的详细方法见参考文献[10]。几何结构优化、电子结构和振动性质的计算是采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波赝势方法的 QUANTUM-ESPRESSO 软件包<sup>[11]</sup>完成的。采用衰减的第一性原理分子动力学方法对晶胞中的原子位置作了进一步优化, 用平面波基矢来展开价电子的波函数, 并设定平面波的截断能量为 55 Ry, 选取局域密度近似(LDA)的 PZ 方案来处理电子与电子间相互作用的交换关联能, 采用 Troullier-Martins 模守恒赝势(NCPP)<sup>[12]</sup>来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 在倒易的  $k$  空间中布里渊区仅取样点。振动频率和本征模由线性响应理论给出<sup>[13]</sup>, Raman 张量的计算采用的是有限电场方法<sup>[14-16]</sup>。使用强度为 0,  $\pm 0.001$  a. u. 的电场。

使用振动频率、振动本征模和 Raman 耦合张量, 我们计算出 a-C 的振动态密度(VDOS)和背散射几何配制下的非共振 Raman 光谱。本文给出的是约化 Raman 光谱<sup>[3, 17]</sup>, 由于其不依赖颜色占据数能更好地突出光谱对耦合张量的依赖。考虑到实验谱线的宽度和模型的有限尺寸, 最终的光谱是高斯因子卷积后加宽(50  $\text{cm}^{-1}$  高斯)的谱线。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 结构模型

图 1 给出了经几何结构优化后密度分别为 2.6, 2.9 和 3.2  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的 a-C 在一个简立方晶胞内的球棍结构模型, 每个模型包含 64 个碳原子, 所有  $sp^2$  杂化碳原子的拓扑结构也被显示在图中。通过由碳原子半径和径向分布函数决定的 0.18 nm 的成键截止距离, 我们确定 3 个结构模型中的  $sp^3$  杂化碳的含量分别为 50%, 71.9% 和 84.4%, 且没有  $sp^1$  碳原子存在。如果考虑周期性边界条件, 图 1(a)~(c) 中  $sp^2$  杂化碳原子排列形式分别为两个孤立的  $sp^2$  原子、一个二聚物、一个 4 原子链和一个大链; 6 个二聚物和两个 3 原子链; 一个孤立的  $sp^2$  原子、3 个二聚物和一个 3 原子链。显然随着密度的增加,  $sp^3$  杂化碳的含量增加, 结构变得越来越致密,  $sp^2$  碳原子长链被  $sp^3$  碳原子打断而无法贯穿整个结构, 只能以短链或者成对的形式出现, 缺陷即为孤立的  $sp^2$  碳原子和奇数个  $sp^2$  碳原子组成的链。

### 2.2 振动态密度

VDOS 表示体系在某一频率附近, 单位频率范围内的振动态模式的数目, 是所有振动光谱的基础, 因此首先来分析 a-C 的 VDOS。通过使用线性响应理论, 对每个结构都得到了 192 个振动频率及其相应的振动本征模, 将所得到的基频进行 50  $\text{cm}^{-1}$  的高斯展宽, 即得到图 2 所示的从 0~2000  $\text{cm}^{-1}$  频率区间内归一化的总 VDOS。考虑到  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化碳的不同振动贡献, 我们也给出了部分 VDOS。图 2(a)~(c) 表明  $sp^2$  杂化碳的振动支配着整个频率范围, 而  $sp^3$  碳的振动截止于 1500  $\text{cm}^{-1}$ , 因此 1500  $\text{cm}^{-1}$  以上的振动模完全来自于  $sp^2$  杂化碳的贡献。该结果与文献[7, 8]结果相符合, 表明了我们结构的可靠性。随着密度的增加,  $sp^3$  碳振动对总

VDOS 的贡献逐渐增大,  $sp^2$  碳振动对总 VDOS 的贡献逐渐减小。当密度达到 3.2  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时, 总 VDOS 几乎完全来自于  $sp^3$  碳振动的贡献, 仅在 1600  $\text{cm}^{-1}$  处显示出的一个弱峰是来自于  $sp^2$  碳振动的贡献。

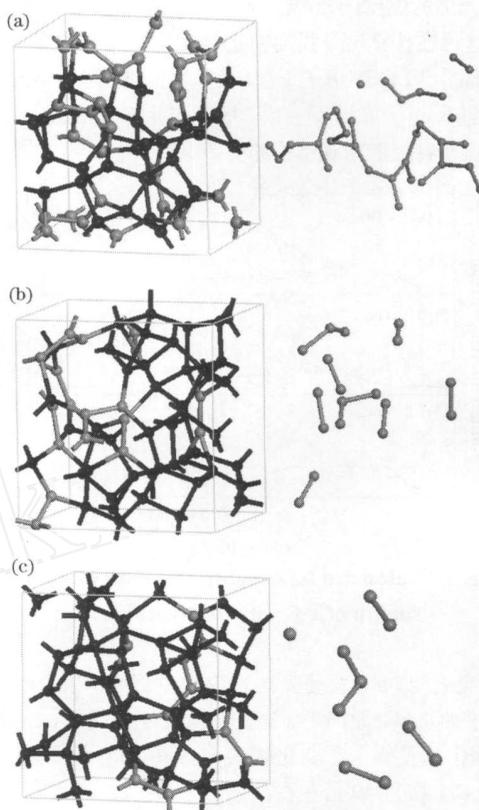


Fig. 1 Ball-and-stick models of the simulated a-C with density of (a) 2.6, (b) 2.9, (c) 3.2  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Black and gray atoms denote  $sp^3$  carbon and  $sp^2$  carbon, respectively

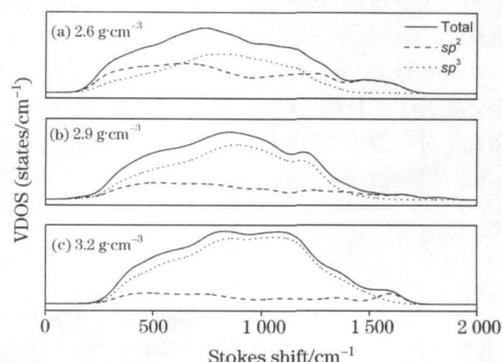


Fig. 2 Calculated total and partial vibrational density of states of a-C with different density

### 2.3 拉曼光谱

图 3 给出了不同密度 a-C 结构的非共振约化 Raman 光谱。光谱主要特点为: 位于 1500~1600  $\text{cm}^{-1}$  区间的 G 峰、位于 1300  $\text{cm}^{-1}$  附近的 D 峰、位于 1000~1100  $\text{cm}^{-1}$  区间的 T 峰及 800  $\text{cm}^{-1}$  以下的低频峰。随着密度的增加, G 峰峰位

向高频区偏移、D 峰和 G 峰的强度之比  $I_D/I_G$  减小、T 峰向低频区偏移且 T 峰和 G 峰的强度之比  $I_T/I_G$  增大。尽管理论的简化, 该结果与实验结果<sup>[5]</sup> 显示出了很好的一致。与实验 Raman 光谱相比, 模拟的 Raman 光谱具有可以依据振动模来分析光谱的优点, 图 3 也给出了  $sp^2$  和  $sp^3$  C 的部分拉曼光谱, 这可在计算拉曼强度前选择相应原子的本征模得到。不同于部分 VDOS, 由于干涉项的存在, 部分 Raman 光谱的总和与总 Raman 光谱不一致, 尽管如此部分 Raman 光谱仍能给出振动特点和微观结构的关系。

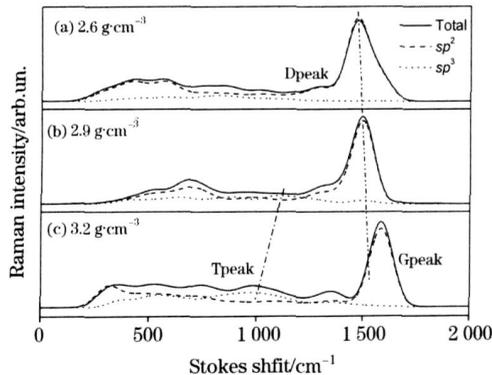


Fig 3 Calculated total and partial reduced Raman spectra of a-C with different density

结果表明, a-C 拉曼光谱的 G 峰和 D 峰都来自于  $sp^2$  杂化碳原子的贡献, 原因是  $sp^2$  态的能量比  $sp^3$  态的低, 因此更容易被极化, 这使得  $sp^2$  杂化碳的 Raman 散射截面远远高于  $sp^3$  杂化碳, 接近 40 倍左右<sup>[18]</sup>。因此即使在 a-C 中的含量只有 15.6% (图 3c), Raman 谱也主要显示  $sp^2$  C 的峰位。当密度从 2.6 增加到 3.2  $g \cdot cm^{-3}$  时,  $sp^3$  C 从 50% 增加到 84.4%, 相应地  $sp^2$  C 从环状结构逐渐变为链状结构 (见图 1), 由于链状结构的键长比环状的短, 导致振动频率增加, 在拉曼光谱上表现为 G 峰向高频区偏移。从图 3 中还可以看出, 随着  $sp^2$  C 含量减小,  $I_D/I_G$  减小, G 峰峰形变得越来越对称。对密度为 3.2  $g \cdot cm^{-3}$  的 ta-C 结构, 由于没有六角碳环存在, 故不存在 D 峰,  $I_D/I_G = 0$ , G 峰为一对称峰。依据原子振动的分析表明 T 峰来自于  $sp^3$  杂化碳的振动, 随着  $sp^3$  C 含量的增加,  $I_T/I_G$  的比值增加。由于  $C(sp^3)-C(sp^2)$

键数目减少且其键长比  $C(sp^3)-C(sp^3)$  的短, 导致振动频率减小, 在 Raman 光谱上表现出 T 峰向低频区偏移。

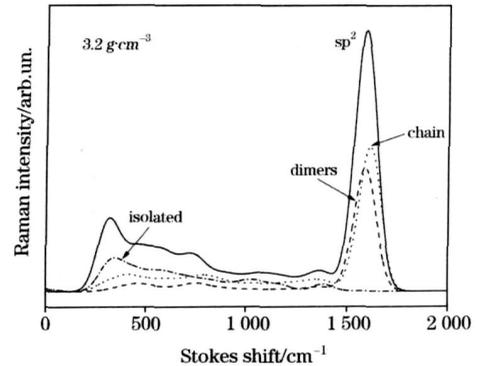


Fig 4 Further decomposition of the partial Raman spectrum of  $sp^2$  C of ta-C with 3.2  $g \cdot cm^{-3}$

为了分析 G 峰的振动起源, 我们把 ta-C 结构中  $sp^2$  杂化碳原子的部分 Raman 光谱按照二聚物、3 原子链和孤立原子的振动贡献作了进一步分解。图 4 表明低频峰主要来自于孤立的  $sp^2$  碳原子的振动贡献; 位于 1600  $cm^{-1}$  的 G 峰来自于位于二聚物和 3 原子链中的  $sp^2$  原子的振动, 即 G 峰是由任何成对的  $sp^2$  碳原子的伸缩振动产生的。

### 3 结 论

(1) 使用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 本文计算了 3 个不同密度非晶碳结构的非共振约化拉曼光谱。当密度从 2.6 增加到 3.2  $g \cdot cm^{-3}$  时,  $sp^3$  碳含量从 50% 增加到 84.4%, G 峰向高频区偏移,  $I_D/I_G$  减小, T 峰向低频区偏移且  $I_T/I_G$  增大, 计算结果与实验结果相一致。

(2) 证实 G 峰和 D 峰均来自  $sp^2$  碳原子的振动贡献, G 峰是由任何成对的  $sp^2$  碳原子的伸缩振动产生的。随着密度的增加,  $sp^2$  C 从环状结构逐渐变为链状结构, 由于链状结构的键长比环状的短, 导致 G 峰向高频区偏移。

(3) 证实 T 峰来自于  $sp^3$  杂化碳的振动, 随着  $sp^3$  C 含量的增加,  $C(sp^3)-C(sp^2)$  成键数目减少且其键长比  $C(sp^3)-C(sp^3)$  的短, 导致 T 峰向低频区偏移。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Lifshitz Y. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1659.
- [ 2 ] Robertson J. Materials Science and Engineering R-Reports, 2002, 37: 129.
- [ 3 ] Tamor M A, Vassell W C. Journal of Applied Physics, 1994, 76(6): 3823.
- [ 4 ] Gilkes K W R, Prawer S, Nugent K W, et al. Journal of Applied Physics, 2000, 87(10): 7283.
- [ 5 ] Ferrari A C, Robertson J. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095.
- [ 6 ] Ferrari A C, Robertson J. Physical Review B, 2001, 64: 075414.
- [ 7 ] Profeta M, Mauri F. Physical Review B, 2001, 63: 245415.
- [ 8 ] Piscanec S, Mauri F, Ferrari A C, et al. Diamond and Related Materials, 2005, 14: 1078.
- [ 9 ] Ferrari A C, Rodil S E, Robertson J. Physical Review B, 2003, 67: 155306.
- [ 10 ] GAO Wei, ZHU Jia-qi, NIU Li, et al (高巍, 朱嘉琦, 牛丽, 等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2008, 57(01): 398.
- [ 11 ] Giannozzi P, et al. <http://www.quantunrespresso.org>.

- [12] Troullier N, Martins J L. *Physical Review B*, 1991, 43: 001993.
- [13] Giannozzi P, Gironcoli S de, Pavone P, et al. *Physical Review B*, 1991, 43(9): 7231.
- [14] Umari P, Pasquarello A. *Physical Review Letters*, 2002, 89(15): 157602.
- [15] Umari P, Pasquarello A. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14: 1255.
- [16] Giacomazzi L, Umari P, Pasquarello A. *Physical Review B*, 2006, 74: 155208.
- [17] GAO Min, LIU Wei, YANG Jun-tao, et al(高敏, 刘伟, 杨军涛, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(5): 928.
- [18] Papadimitriou D, Roupakas G, Dimitriadis C A, et al. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(2): 870.

## First-Principles Study of Vibrational Raman Spectra of Amorphous Carbon

NIU Li<sup>1,2</sup>, ZHU Jia-qi<sup>1\*</sup>, GAO Wei<sup>3</sup>, DU Shan-yi<sup>1</sup>

1. Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China
2. School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China
3. Key Laboratory for High Energy Density Beam Processing Technology, Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China

**Abstract** The vibrational density of states and nonresonant reduced Raman spectra of amorphous carbon at densities of 2.6, 2.9 and 3.2 g·cm<sup>-3</sup> were calculated by the use of a first-principles plane-wave pseudopotential method. Three structural models were generated by liquid-quench method using Car-Parinello molecular dynamics, their vibrational frequencies and eigenmodes were determined using the linear response approach, and Raman coupling tensors were calculated using the finite electric field method. The calculated results show that the *sp*<sup>3</sup> fraction increases from 50% to 84.4%, the *sp*<sup>2</sup> configuration changes from mainly rings to short chains, the position of the G peak moves to higher frequencies, the intensity ratio of D and G peaks decreases, the position of the T peak moves to lower frequencies and the intensity ratio of T and G peaks increases as density increases from 2.6 to 3.2 g·cm<sup>-3</sup>. The authors' calculated Raman spectra show an overall good agreement with experimental spectra. The analysis in terms of atomic vibrations confirms that the G and D peaks both come from *sp*<sup>2</sup> C contribution, G peak is due to the stretching vibration of any pair of *sp*<sup>2</sup> atoms and the T peak is due to the C—C *sp*<sup>3</sup> vibration. The authors' analysis also confirms that the dispersion of G and T peaks is due to bond-length changes. The bond length of chains (olefins) is shorter than that of rings, so their vibrational frequency is higher and the G peak position moves to higher frequencies with increasing the *sp*<sup>3</sup> fraction. The number of *sp*<sup>3</sup>-*sp*<sup>2</sup> type bonds decreases as the *sp*<sup>3</sup> fraction increases. These bonds are shorter than pure *sp*<sup>3</sup>-*sp*<sup>3</sup> bonds, hence the T-peak position moves to lower frequencies. The research results provide a theoretic basis for analyzing experimental Raman spectra of amorphous carbon.

**Keywords** First principles; Amorphous carbon (a-C); Raman spectra; Vibrational density of states (VDOS)

(Received Jul. 28, 2008; accepted Oct. 29, 2008)

\* Corresponding author