

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

(子計畫五)：鹼金族與鹼土族小型原子團簇吸附在矽(111)
表面之化學與物理性質模擬(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC94-2745-M-034-005-URD

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中國文化大學化學系

計畫主持人：洪祐明

計畫參與人員：研究生 謝字育、劉凌華

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 30 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 期中進度報告

結合高效能電腦與遙測建置研究型環境監測預報整合系統-(子計畫五):鹼金族與鹼土族小型原子團簇吸附在矽(111)表面之化學與物理性質模擬(1/3)

計畫類別： 個別型計畫 * 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2745-M-034-005-URD

執行期間： 94年8月1日至95年7月31日

計畫主持人：洪祐明

共同主持人：

計畫參與人員：研究生 謝字育、劉凌華

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：*精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權，一年二年後可公開查詢

執行單位：中國文化大學化學系

中 華 民 國 95 年 5 月 30 日

I. 中文摘要

鹼金族原子吸附在矽半導體表面這個系統有電子與觸媒工業的應用價值。過去對這個系統的研究以鹼金族原子吸附在矽(100)-(2×1)表面居多，鹼土族原子則很少見，而鹼金、鹼土原子團的直接吸附似乎未見過，本計劃則是針對矽(111)表面。目前先以簡單矽氫原子團簇代表還未重建(reconstruct)的(111)理想表面(ideal surface)模擬 Be 和 Mg 小分子的吸附，以國家高速電腦中心的硬體與 GAUSSIAN03 軟體，用 B3LYP/6-31G* 計算方法進行各種吸附方向的結構最佳化(optimization)。我們先由代表一個表面單位晶格(unit cell)的矽氫原子團簇開始，增加至四個 unit cells，原因是矽氫原子團簇太小時最佳化下來，週邊的矽原子因為較自由，所以會發生不合理的位移。當矽氫原子團簇加大時，這樣的情形可以逐漸獲得改善，原則上能讓我們把越大的金屬團簇和各種含氮和含氧的化合物放在愈大的矽氫原子團簇的中間，就愈接近真實的表面狀況，但計算時間也大量增加。基本上我們的結果顯示 M₂ 或 M₃ 吸附之後，至少有一個金屬之間的鍵長比自由時短很多。鹼土族原子若形成分子， σ_{ns}^* 將被填滿，所以鍵結薄弱。吸附之後反鍵結軌域的電子流入矽的 dangling bonds，因此鍵結增強，Mg 分子靠近氧之後鍵長縮短也是這個原因。

關鍵字：原子團簇、鹼金族、鹼土族、矽(111)表面、理想表面。

II. Abstract

Adsorption of alkali atom on silicon surface can be applied to microelectronic and catalytical industries. Most studies in this area focus on the alkali atom/Si(001)-2×1 surface. Work on the alkaline earth atom is rare. Work on the alkali or alkaline earth clusters, to our knowledge, has not been seen. This NSC project focus on the Si(111) surface. We have used some small Si-H clusters to represent the unit cells of a unreconstructed ideal Si(111) surface. Adsorption of some Be and Mg clusters will be reported here. We used the hardwares and GAUSSIAN 03 package at the NCHC for structure optimization on the B3LYP/6-31G* level. For adsorptions on the Si-H cluster of one surface unit cell, peripheral Si atoms are much more free to make unreasonable moving, i.e. making a unreasonable surface reconstruction. This problem can be gradually improved by increasing the number of unit cells. Unfortunately, the computational loading also increases. Anyway, our current result shows that upon adsorption, at least one of the metal-metal bond in M₂ or M₃ is shorten compared to that in an isolated molecule. When two alkaline atoms bond, their σ_{ns}^* filled. Thus, the bonding is actually very weak. When the metal molecule comes onto Si surface, part of the anti-bonding density flows into surface dangling bonds and then strengthens the metal-metal bond. Mg clusters having their bond distances shorten upon O₂ adsorbed at neighbor sites is due to the same reason.

Key words: Clusters, Alkali Metals, Alkaline Earth Metals, Si(111), Ideal Surface.

壹、前言

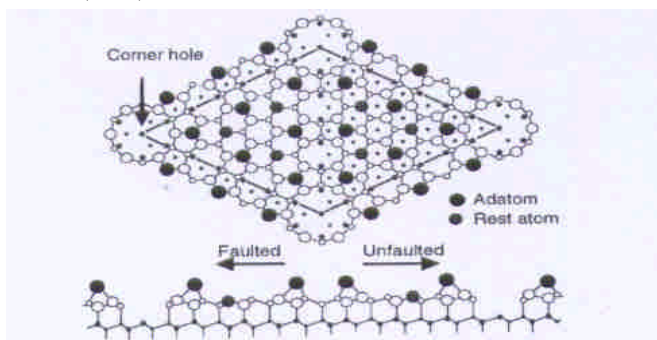
鹼金族 (alkali metals, AM) 原子吸附在半導體 (SC) 表面已經被研究了三十多年[1-5]，當 AM 和半導體表面形成 hetero-junctions，表面的 work function 被降低並使得其能帶 (energy bands) 彎曲，造成 Schottky barrier 和 Fermi level pinning [4,5]，在技術上可以應用在高效能電子放射器、紅外線偵測與影像；而且 AM 的吸附也使有機金屬化合物易於分解，讓半導體製程中的氮化 (nitridization) 或氧化 (oxidation) 步驟可以在較低溫度下完成 [6-8]，所以在電子與觸媒工業上有其價值。另一方面也因為鹼金族只有一個價電子，是最簡單的金屬，在表面物理與化學的基礎研究上可以做為其他金屬與表面之間交互作用的模型。然而事實並非如此，實驗上或理論計算上不同的方法都可能得到不同的結果，可見這單一的價電子也沒有想像中那麼容易處理。時至今日儘管已有大量文獻發表，依然有一些現象尚未獲得到定論，包括界面鍵結的離子性與共價性爭論，並衍生出界面兩端的金屬化 (metallization) 程度問題等等，這些不但和 AM 與 SC 的元素有關，也和吸附位置、鹼金族原子覆蓋率 (coverage, θ)、表面種類及吸附之後的表面重建 (surface reconstruction) 有關 [9-22]。

貳、研究目的

至目前為止，這方面的研究以 AM 原子吸附在 Si(001)-2 \times 1 表面居多，關於鹼土族(AEM)原子的吸附文獻並不多 [32-36]，至於 AM 或 AEM 原子團的吸附，就我們所知，尚未有文獻發表。其實當原子的覆蓋率或薄膜厚度增加後，金屬之間就可能發生鍵結，而且現今在實驗上要產生特定大小和形狀的金屬團簇並不困難，所以，我們的研究目的是：金屬團簇在小覆蓋率和原子在大覆蓋率下的表面物理化學性質有何差異，包括幾何結構和氧化能力，從基礎與應用的觀點這些都很值得比較。本計劃將集中在 AM 或 AEM 小型原子團簇吸附在 Si(111) 的探討。

參、背景說明

Si(001)-2 \times 1 重建結構是表面的 dangling bonds 結合成 Si=Si 雙鍵，稱為 dimer。其實 Si(111)最穩定的重建結構是 Si(111)-7 \times 7，其單位晶格(unit cell)，即所謂 DAS(7 \times 7)圖示如下：



DAS (7 \times 7) 結構，摘錄自 ref. 22

這個模型的 unit cell 是一個由兩個三角形 subunit cells 所組成的菱形，其中一個三角形叫 faulted half (此後稱為 F 或 F-half)，也就是在重建過程產生堆疊缺失 (stacking fault) 的那一半，另一個叫 unfaulted half (U 或 U-half)，即沒有堆疊缺失的那一半，兩半之間以及菱形的邊界由 Si-Si dimers 隔開，每一個 subunit cell 周圍計有 9 個 dimers。Unit cell 擁有 19 個 dangling bonds，這 19 個具有 dangling bonds 的原子並不都在同一層，F 與 U 各有 6 個 adatoms (表面第一層)、3 個 rest atoms (表面第二層)；dimers 屬於第三層，第四層則是菱形的四個頂點，稱為 corner holes。每個 corner hole 被四個 unit cells 共享，洞中還有一個 rest atom，因為深在第四層，無法在 STM 下顯像，看起來就像一個凹洞。如此一來，每個 unit cell 就有 12 個 adatoms 與 7 個 rest atoms，一共是 19 個 dangling bonds，比尚未重建時的 49 個 dangling bonds，已大幅縮減了 2.5 倍。其實不但 F 與 U 的電子雲密度不同，就是同一個 subunit cell 內的 6 個 adatoms 中靠近 corner holes 的 3 個也和另外 3 個不同，這些都可以用 STM 觀察到，顯示出 (111)-(7×7) 比 (001)-(2×1) 更具化學上的多樣性。

不過要針對這樣複雜的做計算，在本校的高效能電腦(HPC)完成建置以前，實在有其困難，未來本校將配合購入 CASTEP 等用於週期性結構的軟體，將使我們的目標成為可行。過去一年則先從 Si(111)-1×1，即未重建的理想表面(ideal surface)開始著手。我們使用的是國家高速電腦中心(NCHC)的硬體與 GAUSSIAN03 軟體，在此特別感謝。

肆、研究方法

用小型原子團簇來代表表面的 unit cell 一直是化學家處理表面化學計算的方法，例如用 Si₉H₁₂ 代表 Si(001)-2×1 一個 unit cell (含一個表面 dimer 及其下方數層的原子)，我們也是用數種 Si-H clusters 來代替 Si(111)-1×1。在這些 clusters 中 H 只是用來終結 Si 的 sp³ 混成而已。至於計算層次，由於密度泛函數原理(Density Functional Theory)已考慮到電子的關聯(correlation)與交換(exchange)，又不需解系統的薛丁格方程式，所以比 *ab initio* 之 post Hartree Fock Methods 省時間。我們使用的是化學家常用的 B3LYP，而基底函數則是常用在結構最佳化 (optimization) 的 6-31G*。

其實一旦探討金屬分子，就需考慮各種構型，例如是平行、垂直或傾斜吸附於表面，當分子變大時，不同端的吸附和不同的總自旋態也需納入比較，這些都陸續在進行。

伍、結果與討論

在這部份我們將圖示各種輸入檔案於左邊，其最佳化結果於右邊。

Be₃平行吸附在Si(111)

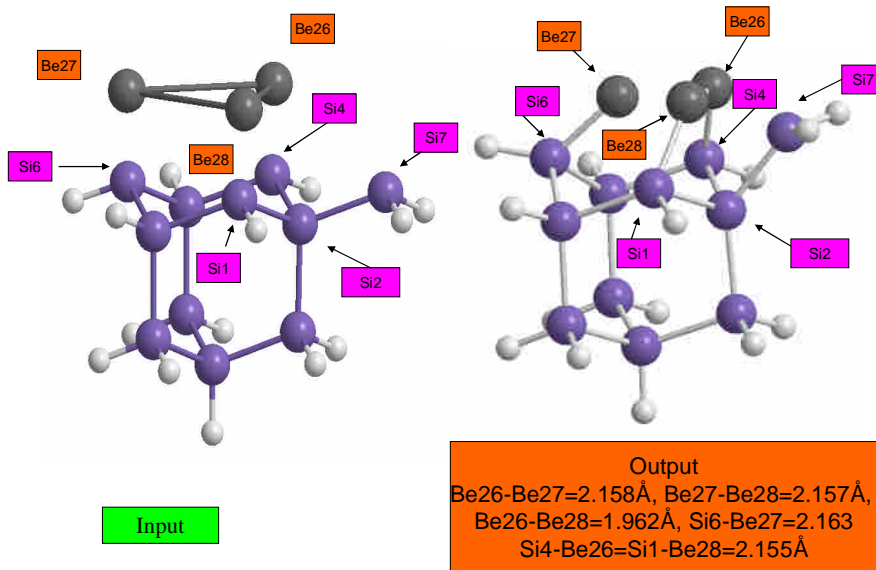
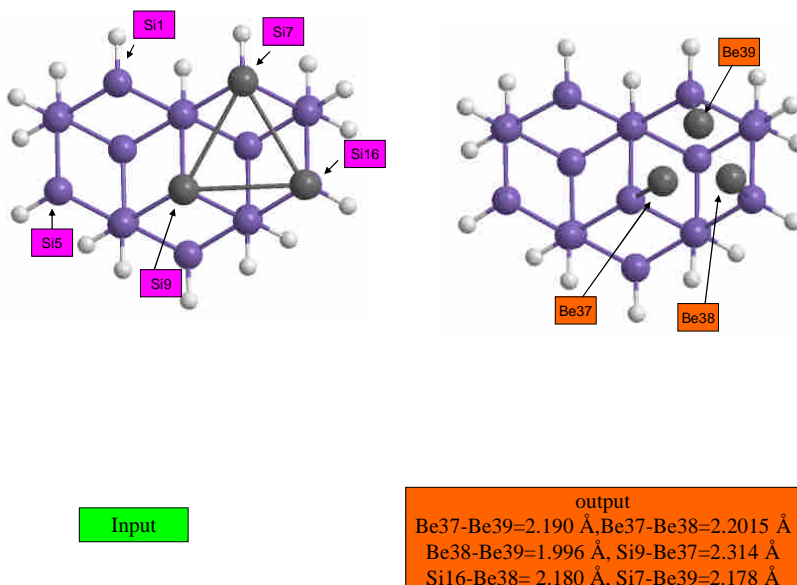


Fig. 1

Fig. 1 是 Be₃ 分子吸附在只含一個 unit cell 的 cluster，圖中 Si1, Si4 and Si6 為同一 unit cell 的表面原子，稱為 H3 site，最右的 Si7 屬於另一個 unit cell，Si1, Si4, Si7 and Si12 稱為 T4 site，與 H3 site 不同，因為有表面下第一層的 Si12。結果顯示 Be₃ 並非對稱的接在 H3 site 上方，而是受到 Si7 的影響。Si7 則離奇的高升，這應該是因為 Si7 缺少其同一 unit cell 其他 Si 原子之牽制所致。那麼增大為兩個 unit cells 會如何？



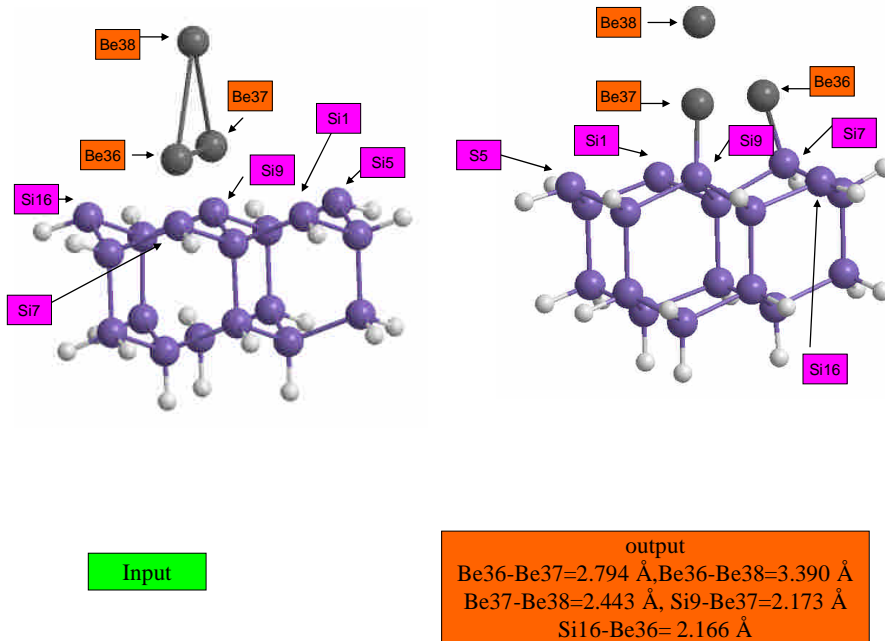
Be₃平行吸附在Si(111)

Fig. 2

Fig. 2 中 Input 垂直擺放於 H3 site 的正上方，以 Be-Be 距離而言其實是三個獨特的原子吸附在每個 H3 site 原子的正上方，結果顯示這樣的吸附導致金屬之間的

強力鍵結，鍵長約為 2 Å，比自由的 Be₃ (~2.46 Å) 短許多，至於 unit cells 則無明顯扭曲，顯示情況改善。

Be₃ 除了水平吸附外，當然還可能有垂直吸附：

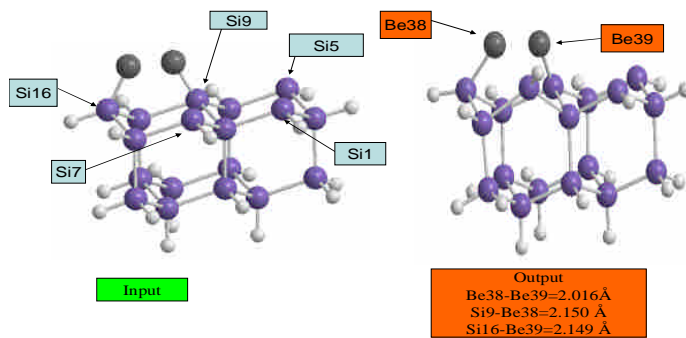


Be₃垂直吸附在Si(111)

Fig. 3

Fig. 3 中 Si7, Si9 and Si16 為 H3，Be₃ 對稱的放在 Si7 and Si9 上方，Si1, Si7 and Si9 又同為一個 T4 site。結果需轉個角度看，雖然 Be₃ 有向 T4 傾斜的驅勢，卻再度顯示 Si1 並沒有不合理的高升。不過 Be36-Be38 還有 Be36-Be37 則斷鍵，只剩 Be37-Be38 有微弱鍵結，金屬鍵未因接近表面而縮短，這裡的總自旋和 Fig. 2 一樣，應再考慮其他自旋態。

既然目前為止兩個 unit cells 對 Be₃ 沒有問題，自然也應適用於 Be₂：



Be₂平行吸附在Si(111)

Fig. 4

Be₂垂直吸附在Si(111)

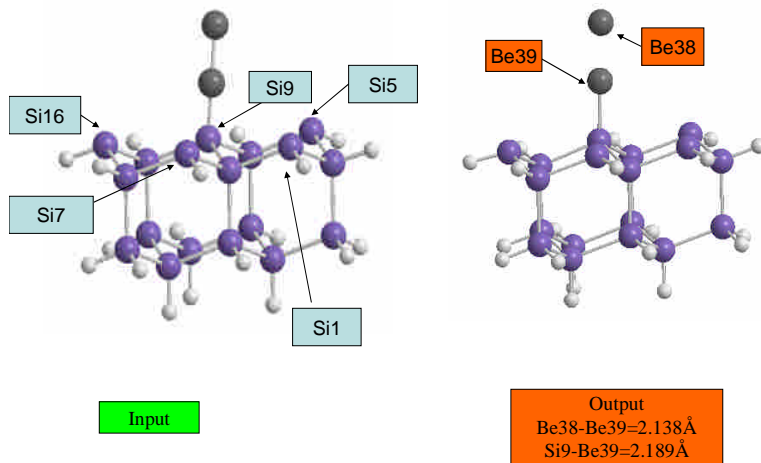


Fig. 5

Fig. 4 and 5 就是 Be₂ 的水平與垂直吸附，在水平吸附中 Be-Be 比垂直吸附的略短。

為了模擬氧化的情形，我們把 unit cells 擴增為四個，這樣金屬可以放中間，氧則別無選擇要放在外圍，這樣一個計算需要超過一星期，當然最好能再加大表面，以便把氧也放在中間，不過將不勝計算。

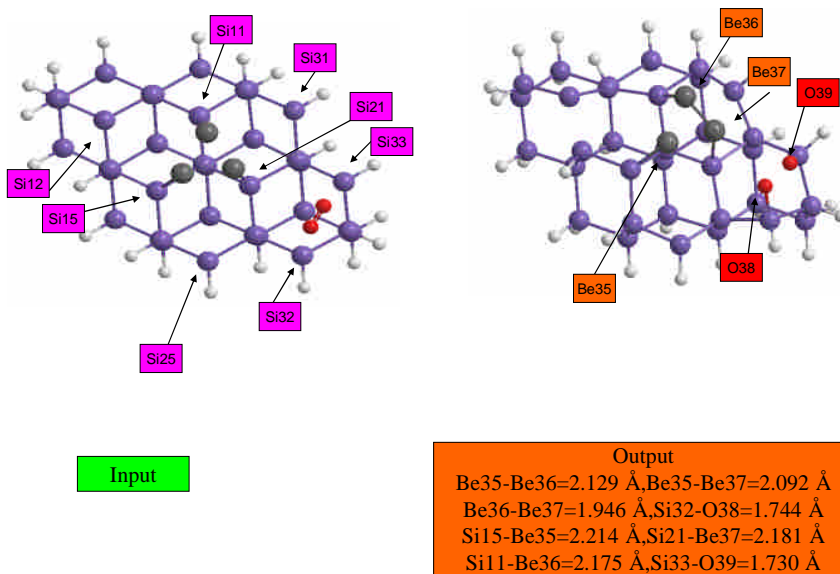
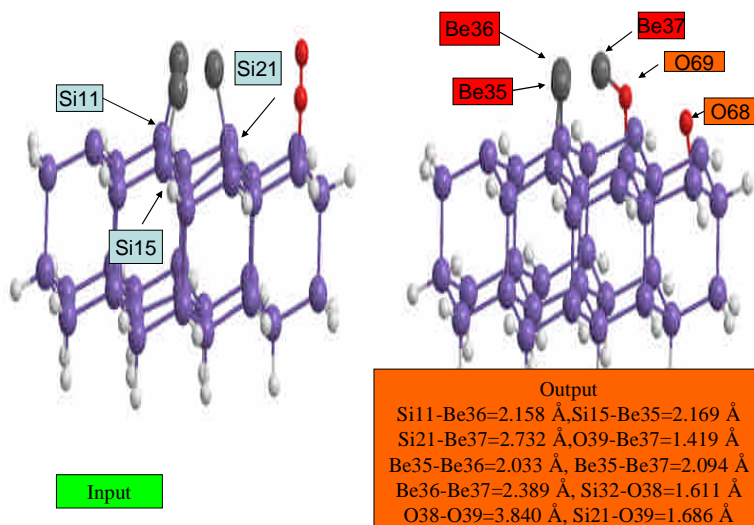


Fig. 6

Fig. 6 Input 中 O=O 被水平放在最接近 Be₃ 的 dangling bonds，結果顯示邊緣的 unit cell 嚴重扭曲。如果改為垂直擺放，如 Fig. 7，情況就好多了：



Be₃與氧分子吸附在Si(111)

Fig. 7

在 Fig. 7 中氧分子完全斷鍵，有一個氧原子甚至插入 Be-Si。

接下來讓我們直接看 Mg₃ 吸附在四個 unit cells 的中間：

Mg₃ on the T4 of four unit cells

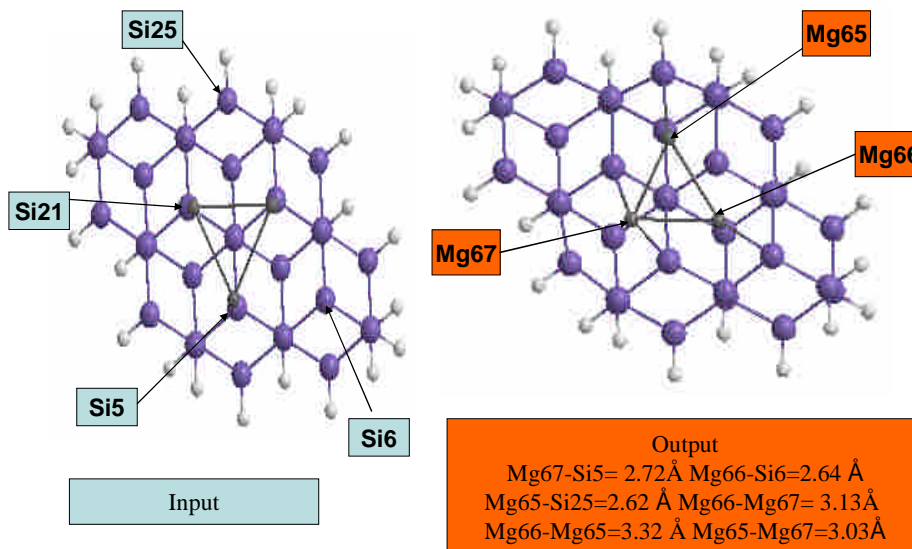


Fig. 8

在 Fig. 8 的 input 和 output 其實只是在貼圖時轉了 180°，並不是 Mg₃ 真的轉了 180°。在這裡 Mg₃ 被對稱放在 T4 的上方，結果也還在 T4 的上方，只是鎂之間的距離大大縮短。獨立分子中 Mg-Mg 約為 3.9 Å，只是一個凡得瓦爾分子，吸附之後也還是，不過已經小於 3.3 Å。我們也可以看到儘管已經是四個 unit cells，邊緣的 unit cell (output 左下方) 也呈現扭曲，這是真的嗎？應該再增加 unit cell 才知道。

至於 Mg_3 吸附在 H3，我們曾用兩個 unit cells 計算，結果如下：

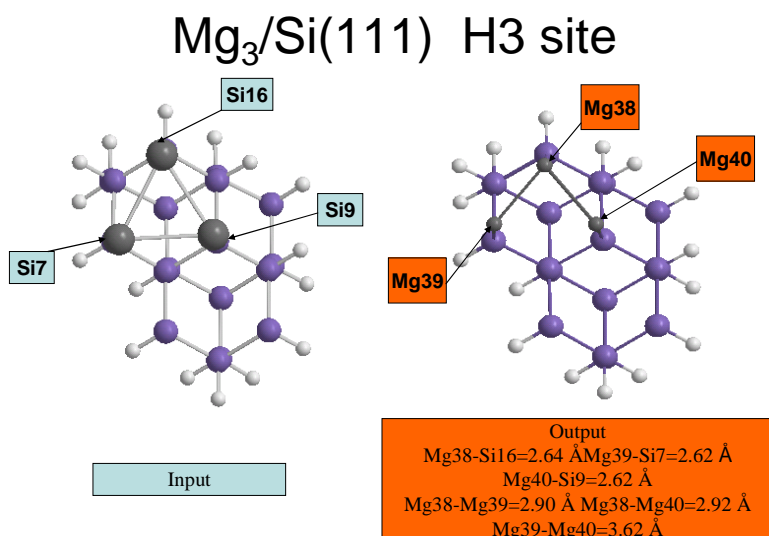


Fig. 9

Fig. 9 中 unit cells 並未被扭曲，一樣鎂之間的距離大大縮短。

如果在 H3 旁邊放 $O=O$ 呢？

2個基座接氧

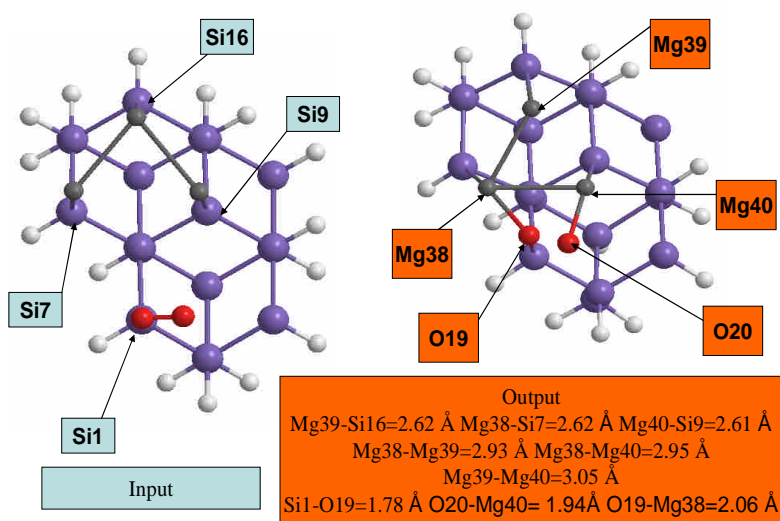


Fig.10

Fig. 10 的 input 是 Fig. 9 的結果，現在在旁邊放 $O=O$ ，結果顯示整個 Mg_3 被拉向氧。氧原子之間也由雙鍵變成單鍵。和 Fig. 6 的結果比較， $Be_3/T4$ 中 Be_3 並未被拉向氧，有可能是因為 Mg 提供電子的能力比 Be 大，所以可以和氧鍵結，這樣氧就不需去拉動邊緣的 Si，因此 unit cells 併未嚴重變形。和 Fig. 9 的結果比較，我們又看到靠近氧的那兩個 Mg 的距離更加縮短。

綜合以上的結果，鹼土族原子若形成分子， σ_{ns}^* 將被填滿，所以鍵結薄弱。吸附之後反鍵結軌域的電子流入矽的 dangling bonds，因此鍵結增強，Mg

分子靠近氧之後鍵長縮短也是這個原因。不但 M_3 如此， M_2 也有這傾向，因篇幅原因，在此並未放入圖示。

陸、自我評量

1. 為了節省計算時間我們都從一個 unit cell 開始著手，一但看到不合理的表面重建再增加 unit cell，目前最多做到四個 unit cells，但已需等待一星期以上才會有結果，相信這個夏天本校建置完畢之後應可縮短計算時間。
2. 為了呈現較真實的表面狀況，我們增加 unit cells，那麼那許多未顯示在這報告中只有少數 unit cell 的結果還有用嗎？有的，它們可以用來代表表面邊緣或 steps 的現象。再者，我們可以從這些再發展為不同大小 Si-H 奈米團簇和金屬奈米團簇之間的反應研究，假設實驗上要製備這類 Si-H 奈米團簇是可行的。
3. 儘管我們在此呈現 Fig. 1 至 Fig. 10，但仍不夠完整，例如一樣是四個 unit cells，必需把 Be_3 and Mg_3 垂直或水平放在 H3 and T4，還有氧垂直或水平放在旁邊的所有狀況儘速補齊，以利比較，那麼暑假就應該可以寫一篇 paper。
4. 部份結果已於去年中山大學化學年會張貼海報。
5. 至於鹼金族的部份應該再加快速度，希望在暑假能有可觀的結果。
6. Si(111)- 1×1 代表的是表面剛切割完的情形，希望來年能探討 Si(111)- 7×7 的狀況。

柒、預期完成之工作項目及成果

在工業界為了節省成本計算模擬已越來越重要，現在在科學園區已經是這樣。這個計劃中所用的 CASTEP 軟體是園區中已在執行計算模擬的公司中常用的軟體，如果我們的研究生能夠經由參予這個計畫而學得 CASTEP 的使用經驗，將有助益他們畢業後再深造或進入高科技領域就業。當然並不是會使用軟體就好，最重要的是學習在化學、物理與材料科學間跨領域的知識和研究方法。

雖然這個子計畫屬於基礎研究，但是了解物性與化性是應用研發的基礎。由於總計畫中包含遙測與環境偵測的子計畫，前面提到 Schottky barrier 可以應用到紅外線偵測或紅外線呈像，這在遙測或夜視上就很重要。在我們的子計畫中有鹼土族的原子團，由於已知獨立的 Be_{13} 原子團具有特殊的熱穩定性，我們的研究可以幫助了解是否可以製造具有熱穩定性的薄膜，以利高溫或火災的偵測，或應用在建築材料。而且火災時會產生氮氧或碳氧化物的煙流，大氣中也含有這類化合物，所以探討它們的吸附有可能應用在火災偵測、環境廢氣偵測與處理、大氣化學及觸媒化學。最後，由於鹼金族與鹼土族原子團屬弱吸引力的凡得瓦爾原子團，凡得瓦爾原子團常常被用 Lennard-Jones Potential 來描述其結構，這也是物理系鄒忠毅教授的子計畫內容，我們是用量子力學計算軟體來計算原子團在吸附前與吸附的結構，正好可以和鄒教授的 Lennard-Jones 相互印證。

捌、參考資料

1. J. D. Levine, *Surf. Sci.* **34** (1973) 90.
2. A. H. Sommer, *Photoemissive Materials* (Wiley, New York, 1968).
3. B. Reihl, M. Erbudak and D. M. Campbell, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 6358.
4. H. H. Weitering, J. Chen N. J. Dinardo and E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 8119.
5. Y. -C. Chao, L. S. O. Johansson and R. I. G. Uhrberg, *Surf. Sci.* **372** (1997) 64.
6. M. Tikhov, L. Surnev and M. Kiskinova, *Phys. Rev. B* **15** (1991) 3222.
7. P. Saukiassian, M. H. Bakashi, H. I. Starnberg, Z. Hurych, T. M. Gentle and K. P. Chuette, *Phys. Rev. Lett.* **13** (1987) 1488.
8. M. Riehl-Chudoba, K. M. Schirm, L. Surnev and P. Saukiassian, *Surf. Sci.* **333** (1995) 375.
9. N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 4234.
10. I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12322.
11. H. Ishida, N. Shima and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 6236.
12. I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 3919.
13. Y. Ling, A. J. Freeman and B. Delley, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10144.
14. G. S. Glander and M. B. Webb, *Surf. Sci.* **224** (1990) 60.
15. G. S. Glander and M. B. Webb, *Surf. Sci.* **222** (1989) 64.
16. R. Holtom and P. M. Gundry, *Surf. Sci.* **63** (1977) 263.
17. T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Ide, I. Sumita, S. Hyodo and T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 233.
18. R. V. Kasowski and M. H. Tsai, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 546.
19. T. Kendelewicz, P. Soukissian, R. S. List, J. C. Woicik, P. Pianetta, I. Lindau and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 570.
20. S. Ciraci and I. P. Batra, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 877; *Phys. Rev. B* **37** (1988) 2995.
21. P. S. Bagus and I. P. Batra, *Surf. Sci.* **206** (1988) L895.
22. I. P. Batra and P. S. Bagus, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 600.