

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

Beta-keto esters 在 Si(100) 表面吸附及分解的密度汎函理論計算

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2113-M-032-006-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學系

計畫主持人：林志興

計畫參與人員：博一生 周文祺

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2 年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 12 月 23 日

一 中文摘要 ( 關鍵字: 矽平面, 總能量計算, 擬位勢, 密度汎函理論)

第一原理根據超軟價位勢<sup>4</sup>和密度汎函理論的總能量計算<sup>2,3</sup>成功的建立了 beta-diketonate 吸附在 Si(100) 表面的可能結構. 我們根據實驗<sup>1</sup>所提的 diketo 和 ester 兩種可能鍵結模式先做計算, 並且比較這兩種鍵結方式的熱力學穩定性與 Si(001) 表面結構的如何參與鍵結. 我們至目前為止計算的初步結果得知 beta-diketonate 藉由 ester 的 tBuO-CO 與 buckled dimer 產生鍵結, 但是 beta-diketonate 藉由 diketo 的 OC-CCO 與具有鏡像對稱的相鄰的 buckled dimer 產生鍵結. 最後根據總能量的比較 beta-diketonate 藉由 diketo 所鍵結產生的吸附是熱力學比較穩定的.

Abstract (Keyword: Silicon Surface, Total Energy Calculation, Pseudopotential, Density Functional Theory)

Ab initio total energy calculation based on ultrasoft pseudopotential (USP) and generalized spin-polarized gradient approximation (GGSA) is carried out to establish a adsorbed tBBA (tert-butylacetylacetate) on Si(100) surface through both ester and diketo bonding natures. Our preliminary

calculated results suggest that the adsorbed beta-diketonate on Si(001) through diketo bonding with one buckled dimer is thermodynamically more favorable than that on Si(001) through ester bonding with adjacent two buckled dimers.

二 計畫緣由與目的

最近, 張哲政(臺灣大學化學系) 利用 static secondary ion mass spectrometry (SSIMS) temperature-programmed-reaction (TPD) 的研究, 使得在 Si(100) 表面 beta-diketonate 化學氣相沉積及相關基本化學反應機制有更多瞭解。這個研究讓他也提出 1) 包含 Beta-hydrogen 轉移的四中心環狀過渡態, 而使得所有 beta-diketonate 吸附在 Si(100) 表面後, 經過這 Beta-hydrogen transfer 的四中心環狀過渡態, 而最終產生 isobutene 和 吸附在 Si(100) 的 OH, 和 2) 包含由 Si(100) 表面上的 dangling bond 或鍵結於 tert-butyl fragment 的 Si 對吸附在 Si(100) 表面上的 tert-butyl 中間物上的 Beta-hydrogen 的鍵結, 最終產生 isobutene 和 吸附在 Si(100) 的 H<sup>1</sup>. 雖然這些論點及假設有實驗數據的支持,

但是 Si(100) 的表面原子排列和相關的電子態如何影響吸附 tert-butoxy and tert-butyl 的穩定性, 和實際所發生的 Beta-hydrogen transfer and Beta-hydrogen elimination 而產生 isobutene 的反應性仍然是一個尚未解決的問題。

### 三 研究方法及成果

研究方法：

所以在本研究計畫中我們研究群將針對張哲政研究群所提 Beta-hydrogen transfer and Beta-hydrogen elimination 反應機制, 利用 super-cell service slab model, partial structural constraint method and 能態密度分析工具<sup>2,3</sup>, 去瞭解 1) 能量上與結構上的關係, 及 2) 表面原子與電子結構對其反應機制的影響, 以便提供改變其反應機制的因素. 首先我們將先進行 beta-diketonate 如何藉由 diketo 與 Si(001) 表面形成鍵結及不同方式鍵結的能量關係做比較, 以便確認最有可能的吸附在 Si(001) 的 beta-diketonate 結構. 接下來我們則進行 beta-diketonate 如何藉由 ester 與 Si(001) 表面形成鍵結, 及不同方式鍵結的能量關係做比較, 最後再做分別 ester 與 diketo 所形成吸附在 Si(001) 的 beta-diketonate 結構的穩定性比較.

結果：

計算 tBAA 在的六層 slab Si(100) 表面上吸附的結構及相關能量關係, 我們

必須針對 tBAA 如此較大的分子提供一個相對較大的合理 Si(100) 表面模型, 因此我們以 Si(100)-(4x3) 的模型來做 tBAA 的吸附表面。然而這樣的 supercell 系統共含有 121 個原子, 對於 ab initio 計算而言, 是相當大計算量。由於藉由 diketo 模式吸附的 tBAA 牽涉到兩個 Oxygen 與 Si(100) 表面 dangling bond 的鍵結, 從部分態密度 (partial density of state) 分析得知 oxygen 上具有較高的電子密度, 然而另一方面 buckled Si=Si dimer 在 tilted down 的 Si 原子上是具有較低的電荷密度的<sup>6</sup>, 因此我們選定在相鄰 dimer row 間具有鏡面對稱的 Si(100)-(4x3) 模型作為初步的探討 (參照圖一)。在 Energy cutoff 為 275eV 的計算結果發現, 以 diketo 模式吸附在 Si(100) 表面的結構可在 GGA 的 energy functional 下達到能量及結構的收斂; 然而在 ester 的吸附模式下, GGA 的 energy functional 並無法提供足夠的自由度使電子結構達到收斂。這個問題直到採取 GGS<sup>5</sup>, 也就是考慮到 spin-polarized 的 energy functional 才獲得解決。在表一中, 我們列出了以 275eV 的 energy cutoff、2 個 special k-points、GGS energy functional 計算下所獲得 tBAA 及其以 diketo-、ester- 兩種吸附模式吸附於 Si(100) 表面的相關能量及結構關係。此外, 圖一顯示出計算以兩種模式吸附後的幾何結構。從表一中的 spin density 可以發現, 計算後的

integrated  $|spin\_density|$  在 ester 的吸附結果並不等於 0, 顯示再研究此計算時 spin-polarized 效應的考慮是一個關鍵的因素。其次, 計算結果也顯示 diketo

的吸附產物在能量上較 ester 的吸附產物約有 1.7eV 更高的熱力學穩定性。在接下來的研究中，我們將持續計算出在產生 isobutene 與吸附於 Si(100)表面的殘留物(包括 H 與 OH)的熱力學關係，再透過部分結構限制法<sup>6</sup>計算出其反應的過渡態、電子結構與幾何結構變化，來決定比較可能的反應途徑 和活化能。

#### 四. 討論與結論

從計算研究的結果發現，描述 tBAA 在 Si(100)表面的吸附及相繼發生的解離反應需要一個足夠的表面模型，我們建立了一個 Si(100)-(4x3)並具有鏡面對稱 dimer row 的 Si 表面，作為研究此問題的起始點。此外，計算結果發現，足夠的 energy cutoff 為 275eV，然而考慮 spin-polarized 的計算在此研究中是必須的。其次，計算後的能量關係說明了 diketo 的吸附產物是較 ester 的吸附產物能獲得更高的熱力學穩定性。我們也將由此出發點繼續探討中間產物的能量與結構關係，藉此提出合理的反應途徑，並搭配部分結構限制法來計算反應的活化能以及過渡態結構。目前我們正在尋找其他可能的吸附的位向與方式，以建立相關的能量關係，並藉由能態與電荷分析工具來提出可能的反應途徑。

#### 五 參考資料

1) Che-Chen Chang, Ing-Jye

Huang, Chien-Hua Lung, Hsin-Yen Hwang, and Lu-Tu Teng, *J. Phys. Chem. B* 105, (2001) 994.

2) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.

3) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.

4) J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne and V. Heine, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 4174.

5) CASTEP, 3.5 ed. (Molecular Simulations, Inc., 1997)

6) J. S. Lin and Y. T. Kuo, *Thin Solid Films* 370 (2000) 192.

#### 六. 圖表

表一 tBAA 藉由 diketo 與 ester 模式吸附於 Si(100)表面的能量、參與吸附的 dimer 鍵長與計算的 spin density

圖一 計算後的 tBAA 及其以 diketo、ester 吸附後的結構模型

表一

	<i>via diketo</i>	<i>via ester</i>
GGs total energy(eV)	-10978.1151426	-10976.4445762
Length of bonded Si dimer(s) (Å)	2.404 ; 2.393	2.325
2 * Integrated $ spin\_density $	0.042024	2.285620

圖一

