

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(II)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2113-M-032-012-

執行期間：92年08月01日至93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：李永霆

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 12 月 13 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫報告(第二年)
Beta-keto esters 在 Si(100)表面吸附及分解的密度汎函理論計算(II)
計畫編號: NSC 92-2113-M-032-012-
執行期限:92/08/01~93/07/31
主持人:林志興 淡江大學化學系 教授

一 中文摘要 (關鍵字: 半導體平面、總能量計算、擬位勢、密度汎函理論)

第一原理根據價位勢和密度汎函理論的總能量計算成功的建立了 beta-diketonate 吸附在 Si(100)表面的可能結構。我們根據實驗所提的 diketo 和 ester 兩種可能鍵結模式做計算，並且比較這兩種鍵結方式的熱力學穩定性與 Si(100)表面結構的如何參與鍵結。再經由 ester 模式可能產生的解離吸附反應，解離產生 isobutane 吸附在 buckled Si=Si dimer 上，探討之間的吸附能、過渡態能量、結構關係及所受表面的影響。

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

Ab initio total energy calculation based on norm-conserving pseudopotential (NCP) and generalized gradient approximation (GGA) is carried out to establish beta-diketonate adsorbed on Si(100) surface. Both diketo-like and ester-like adsorbed on Si(100) surface are used to compare their thermal stability and their corresponding configurations. In consequence, we are able to propose a sensible reaction coordinates, i.e. ester-like adsorbed

tBAA on Si(100) surface for further dissociation into adsorbed isobutane on Si=Si dimer of Si(100) surface.

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¹，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包含 1) 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) 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。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，和相繼所發生的 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：

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、能態密度分析工具、和 Siesta 計算軟體^{2,3}，來瞭解 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。另一步驟，我們進行 beta-diketonate 如何藉由 ester 與 Si(100)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。

其次，我們使用 Siesta 計算軟體來比較，以及 GGA、PBE、Open Shell、SZP 的參數設定；經由計算 ester 吸附在 Si(100)表面上的各種結構(如圖一)，來確定 tBAA 可能發生反應的吸附模式，再透過解離產生 isobutane 吸附在 Si=Si dimer 上的反應終點，來探討過渡態反應過程及程及能量、結構上的變化情形。

結果：

計算 tBAA 在六層 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^{5,6}，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(如圖一)。

我們使用 Siesta 軟體，嘗試對 ester 各種不同的吸附模式進行計算。1)首先在 ester(a) 的模式下，在 intra、inter dimer 之間，由於連接 O 原子的兩個 Si 原子相較位於在相同 dimer 上的 Si 原子距離較大，可能使它的結構穩定性較差，能量較高。所以在 ester(a)，在同一 dimer 上的吸附模式應較為穩定、能量較低。2) tBAA 經由 ester(b) 模式，有多種可能吸附的結構(如圖一)；經計算結果得知，ester(b) 吸附模式均較在相同 dimer 上 ester(a)的吸附結構，能量較高，相對的比較不穩定， $\Delta E = \text{ester(a)} - \text{ester(b)} = 0.770453 \text{ eV}$ 。(參照表一)所以在 Si(100)表面，我們以 ester(a)的結構做為 tBAA 解離產生 isobutane 的起始點。3) 接下來進行解離後 isobutane 吸附的位置，分別在 Up Site 或 Down Site 的 buckled Si=Si

dimer 上，計算它吸附穩定性。計算的結果吸附在 Up Site 的能量較低，能量相差約 0.021eV。在確定 isobutane 可能的吸附位置後，可以得知經由 ester(a)，此反應終點產物的能量。最後，我們可以得到起始點與終點之間的能量差約為 2.979eV。(如圖二)

在接下來的研究中，可以透過部份結構限制法，計算出其反應的過渡態，及反應過程的結構變化。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⁴ 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

我們建立 tBAA 吸附在 Si(100)-(4x3)表面的可能結構後，根據實驗所提的 diketo 和 ester 兩種可能鍵結模式做計算，並且比較這兩種鍵結方式的熱力學穩定性與 Si(100)表面結構的如何參與鍵結。並尋找最穩定的 ester 吸附模式後，將 tBAA 以 ester(a) 吸附模式在 Si(100)-(4x3)表面上的結構做為起始點。再確立 isobutane 對 buckled Si=Si dimer 在 Up Site 吸附位置，有較相對的穩定性與較低的能量，來形成 tBAA 解離 isobutane 吸附在 dimer 上的中間產物；藉由此方法推測最可能發生的反應機制，使得可以得知經由 ester(a)的反應，解離產生 isobutane 吸附在 Si(100)表面上中間產物的能量。

我們也將由此繼續探討過渡態的活化能與結構關係，藉此提出合理的

反應途徑，並搭配部分結構限制法來計算。目前我們正在尋找過渡態反應發生的可能機制，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, I. J. Huang, C. H. Lung, H. Y. Hwang, L. Y. Teng, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 994-1002.
- 2) P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)* 53, R10441 (1996).
- 3) José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal, *J. Phys. : Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- 4) J. S. Lin and Y. T. Kuo, *Thin Solid Films* 370 (2000) 192.
- 5) Kaneda, G.; Murata, J.; Takeuchi, T.; Suzuki, Y.; Sanada, N.; Fukuda, Y. *Appl. Surf. Sci.* 113/114 (1997) 391.
- 6) Rudkevich, E; Saulys, D.; Gains, D.; Kuech, T. F.; McCaughan, L. *Surf. Sci.* 383 (1997) 69.

六. 圖表

表一：使用 Siesta 軟體計算，藉由 ester(a)-(Initial State)、ester(b) 及 ester(a)-(Final State)的三種不同模式，吸附於 Si(100)表面的能量、參與吸附

的 dimer 鍵長。

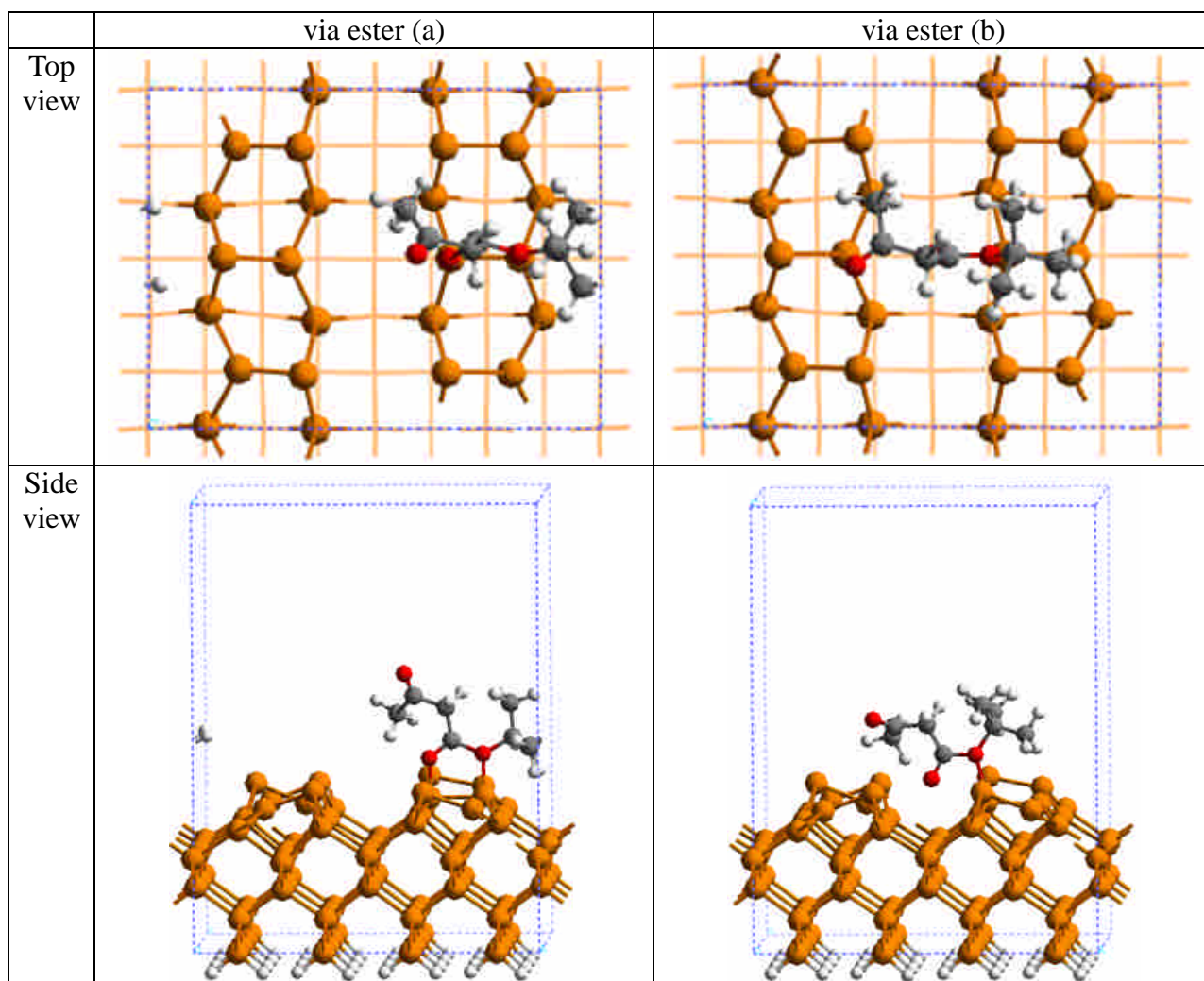
圖二：ester (a) 及 ester(b) 吸附後的結構模型。

圖三：ester (a) 的 Initial State 與 Final State 吸附後的結構模型。

表一：

| | <i>via ester (a)</i> in Initial State | <i>via ester (b)</i> | <i>via ester (a)</i> in Final State |
|-------------------------------------|--|----------------------|--|
| GGS total energy(eV) | -10856.237345 | -10855.466892 | -10859.216417 |
| Length of bonded Si dimer(s) (Å) | 2.370 | 2.350 | 2.367 ; 2.392 |

圖一：



圖二：

