

Si(100)2×1面上钾原子间相互作用和吸附表面结构*

周煦炎 施丹华 曹培林

(浙江大学物理系, 杭州, 310027)

1990年9月6日收到

本文用原子集团模型和 ASED-MO 方法, 计算了 K 在 Si(100)2×1 面上不同吸附位置上的结合能和 K-K 相互作用能, 从不同吸附结构下吸附能的计算结果, 讨论了饱和覆盖度下的表面结构问题, 支持了由两种类型的吸附 K 原子键组成的双层结构模型。

一、引言

碱金属在 Si(100)2×1 面上的吸附, 是当前表面科学中一个令人感兴趣的研究课题, 特别是其表面可能形成碱金属原子的导电链, 更引起了表面科学家们的关注, 至今已进行了相当多的实验和理论研究^[1-11], 对吸附的电子结构和 K-Si 键的性质了解越来越深入。但在另一方面, 对此吸附系统的表面几何结构, 却众说纷云, 互相矛盾。对 Cs、K 等在 Si(100)2×1 面上饱和吸附时的表面结构, 长时期以来被人们所接受的模型是 Levine 在 1973 年提出的一维碱金属原子链^[11] (见图 1(a)), 其吸附位置是基位 (Pedestal

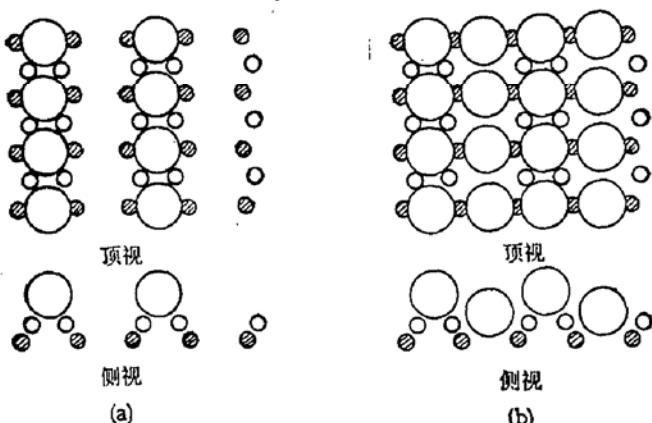


图 1 (a) K、Cs 等饱和吸附于 Si(100)2×1 表面的结构模型———维碱金属原子链 (ODAC) (b) K、Cs 等饱和吸附于 Si(100)2×1 表面的双层结构模型

○ K 或 Cs 原子 ○第一层 Si 原子 ●第二层 Si 原子

Site)、饱和覆盖度 $\theta_s = \frac{1}{2}$ 。这一模型可解释 LEED 实验结果^[8], 同时看来得到电子能

* 国家自然科学基金资助项目。

量损耗谱(EELS)实验支持^[9]。但是近来,Abukawa等人,用X射线光电子衍射(XPD)和低能电子衍射(LEED)进一步研究了饱和吸附下的Si(100)-K(2×1)表面,认为其吸附表面应是具有两种吸附原子链的双层结构^[3,4](见图1(b)),其吸附位置分别是基位和谷桥位(Valley bridge Site)。对此模型,饱和覆盖度 $\theta_s = 1$ 。而最近,Asensio等人,用俄歇电子衍射(AED)实验,研究了上述吸附表明,提出了吸附于穴位(Cave Site)的一维原子链模型^[5](原子链方向仍是[110]。需注意的是,[5]中的所谓穴位,就是[3, 4, 6]中的谷桥位)。此外,还有Weber和Ortega等人提出,K(或Cs)在Si(100)2×1面上的饱和覆盖度 θ_s 应是0.7或0.78^[10,11]。由上可见,对Si(100)-K(2×1),其吸附表面结构,尚需更深入的实验和理论研究。

本文用原子集团模型模拟K在Si(100)2×1面上的化学吸附,使用ASED-MO(原子交迭和电子离域-分子轨道)方法,计算了K在上述表面上各不同吸附位置的结合能和K-Si键长,被吸附K原子之间的相互作用,以期对Si(100)-K(2×1)的吸附结构作更深入的了解和探讨。

二、模型和方法

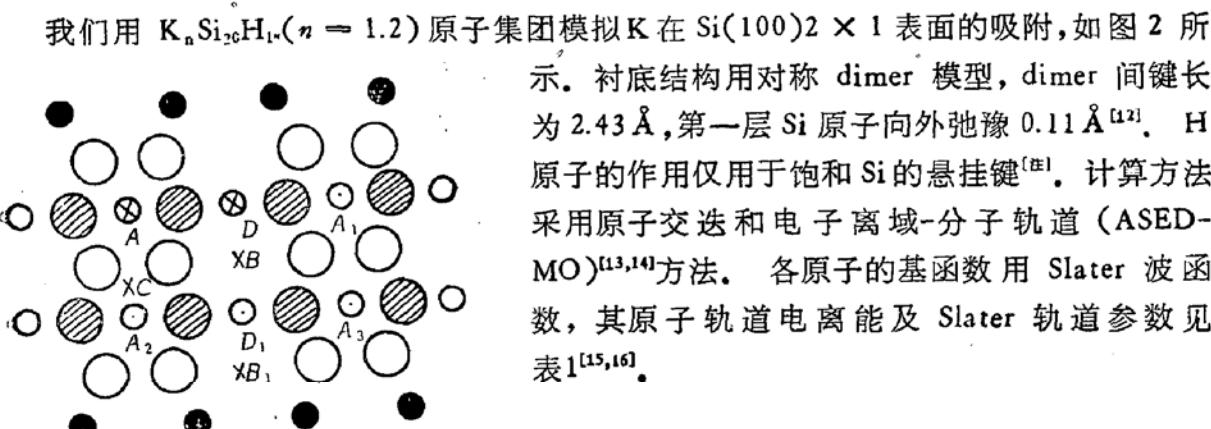


图2 K在Si(100)2×1表面上的吸附位置基位A,穴位B,桥位C,谷桥位D

○ 第一层Si原子, ● 第二层Si原子,
○ 第二层H原子, ● 第三层H原子

三、结果和讨论

对于每一种吸附位置,包括基位A、穴位B、桥位C和谷桥位D(见图2),我们计算了 $K_1Si_{20}H_{18}$

表1 原子轨道电离能 I(eV),轨道参数 ζ ,主量子数 n

原 子	s			p		
	n	I	ζ	n	I	ζ
Si	3	14.687	1.634	3	8.082	1.428
H	1	15.776	1.20			
K	4	4.352	0.874			

[注] 我们用Si原子代替H原子,并且这种硅原子的悬挂键不再用H饱和计算发现,对于本文所讨论的物理量,两种模型的结果差别很小。

的总能量, 从总能量极小决定了在上述各吸附位置上的结合能、吸附高度和 K-Si 键长, 如表 2 所示。由表 2 结果可见, 最大结合能位置是基位, 其结合能为 0.96 eV, K-Si 键长为 3.28 Å, 与 SEXAFS 实验结果(3.14 ± 0.1) Å^[17]相当符合。

表 2 K 在 Si(100) 面上不同吸附位置的吸附高度 h , 结合能 E_d 和 K-Si 键长 l

位 置	A	C	B	D
$h(\text{au})$	4.7	5.6	4.1	3.3
$E_d^{\circ}(\text{eV})$	0.96	0.70	0.75	0.90
$l(\text{au})$	6.21	5.87	6.31	6.88

表 3 在 Si(100) 面上的 K-K 相互作用能 E_r 和水平距离 d

位 置	A-C	A-D	A-A ₁	D-D ₁	B-B ₁	A-B	A-A ₁	A-A ₂
$E_r(\text{eV})$	0.30	0.20	0.14	0.12	0.06	0.09	-0.01	0.01
$d(\text{au})$	3.628	7.255	7.255	7.255	7.255	8.111	14.510	16.222

我们用 $K_2Si_{20}H_{18}$ 计算二个 K 原子在 Si(100) 面上的相互作用能。假定这两个 K 原子吸附在 A 位和 B 位, 则当一个 K 原子分别吸附在 A 位和 B 位时, 其结合能之和(由 $K_2Si_{20}H_{18}$ 计算), 与二个 K 原子同时吸附在 A 位和 B 位时的总结合能之差, 即为这二个 K 原子之间的相互作用能量(是一种综合结果)。吸附在 Si(100)2×1 表面上各不同位置上的两个 K 原子之间的相互作用能及其距离的计算结果见表 3。由表 3 结果可见, 吸附在 Si(100)2×1 面上的 K 原子之间, 存在短程性的排斥相互作用。

有了上述 K 在各不同吸附位置上的结合能 E_d° 和 K-K 相互作用能, 我们就可计算各种吸附结构下的吸附能^[18, 19]:

$$E_d = E_d^{\circ} + \frac{1}{2} \sum_i n_i E_{inn}, \quad (1)$$

其中 n_i 是吸附于第 i 近邻的 K 原子数, E_{inn} 是此 K 原子与吸附于第 i 近邻的 K 原子之间的相互作用能。由于 K 原子之间的相互作用是一种短程相互作用, 在上式中, 我们仅用最近和次近邻相互作用来估算 E_d 。

当 $\theta_K = \frac{1}{2}$ 时, 由于基位吸附时的结合能 $E_d^{\circ} (= 0.96 \text{ eV})$ 最大, 从而形成如图 1(a) 所示的吸附于基位的一维 K 原子链, 由(1) 可得 $E_d = 0.80 \text{ eV}$, 而其它吸附结构的吸附能均小于 0.80 eV。由此可见, 当 $\theta_K = \frac{1}{2}$ 时, 其表面结构是吸附于基位的一维 K 原子链。

θ_K 达到 $\frac{1}{2}$ 后, 是否能继续吸附更多的 K 原子, 这将决定于上述一维 K 原子链是否堵塞了两条 K 原子链之间的其它吸附位置(谷桥位和穴位)。由表 2 结果可见, A-D 间斥力能为 0.20 eV, A-B 间斥力能为 0.09 eV, 上述斥力能不可能堵塞 K 原子在 D 位和 B 位的吸附。因此, 当 K 暴露量继续增加时, K 将吸附于 D 位或 B 位。由于相邻的 D 位和 B 位间存在相当大的斥力能, 因此, 当 K 的覆盖度达到 1 时, 将形成第二种一维 K 原子链, 其吸附位

处于谷桥位(结构 I, 见图 1(b))或穴位(结构 II)。在上述表面结构情况下, 每个表面原胞中有二个 K 原子, 一个处于基位, 一个处于谷桥位(结构 I)或穴位(结构 II)。它们的吸附能计算值见表 4。由表 4 结果可见, 结构 I 的吸附能 E_d 略大于结构 II。因此, 当 $\theta_K = 1.0$ 时, 将形成如图 1(b) 所示的双层结构。两层 K 原子间垂直距离为 0.75 \AA (见表 2), 略小于[4]中的结果($1.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$)。这里应指出的是, 由于上述结构 I 和结构 II 两种双层结构模型, 我们的总吸附能计算结果相差甚微, 同时, 在我们的计算中, 又忽略了更远距离

表 4 当 $\theta_K = 1.0$ 时, 对两种双层结构, 一个表面原胞内两个 K 原子的吸附能和总吸附能

结 构 I			结 构 II		
$E_d(\text{A})$	$E_d(\text{D})$	E_d	$E_d(\text{A})$	$E_d(\text{B})$	E_d
0.62	0.58	1.20	0.64	0.51	1.15

的 K 原子之间的相互作用能, 因此, 上述理论结果, 并没有完全排除结构 II 的双层结构模型的可能。但上述表面原胞中两种 K 原子的吸附能的计算结果清楚表明, 当 $\theta_K = 1$ 时, 其表面结构应是由两种类型的吸附 K 原子链组成的双层结构, 这是无疑的。在形成上述双层表面结构后, 吸附 K 原子之间的斥力将堵塞其它空着的吸附位置对 K 原子的继续吸附, 因此, $\theta_K = 1.0$ 将是 K 的饱和覆盖度。最近的热脱附实验结果表明^[20], K 在 Si(100)2 × 1 面上, 存在两种吸附态, 并再次证明, K 的饱和覆盖度应是 1。

值得一提的是, 上述计算吸附能及由此讨论吸附表面结构问题, 其方法与 Gellman 讨论 S/Mo(100) 系统相似^[19]。但在文献[19]中, 相互作用能是假定值, 而在本文讨论中, 相互作用能为严格的理论计算结果。

最后, 讨论一下在低覆盖度时 K 在 Si(100)2 × 1 面上的吸附位置问题。文献[6]中由 X_a-DMOL 方法的计算结果, 最大结合能位置是穴位。而我们的结果是基位。我们改变了几乎全部所能改变的参量, 包括原子参数及 ASED 哈密顿中的二个可调参数, 及采用不同的饱和 Si 的悬挂键的模型, 均未能得到与[6]相一致的结果, 而几乎全部情况下, 我们所得的最大结合能位置均是基位。如前所述, 至今所有实验提出的吸附结构, 其吸附位置均是基位或谷桥位。而这两种位置, 正是我们所得的两种大的结合能位置(见表 2)。最近, Y. Hasegawa 等人用扫描隧道显微镜(STM)获得了 K 在 Si(100)2 × 1 面上吸附的微观图象^[21], 清楚表明在低覆盖度下, 其吸附位在 dimer 上方, 不可能处于谷桥位或穴位。但在低覆盖度下的具体结构, 看来尚需更多的理论计算研究。

四、结 论

- (1) K 在 Si(100)2 × 1 表面上存在着短程性的排斥相互作用。
- (2) 当 $\theta = \frac{1}{2}$ 时, 形成一维 K 原子链, 其吸附位置是基位。
- (3) K 在 Si(100)2 × 1 面上, 饱和覆盖度为 1, 其表面结构为分别吸附在基位和谷桥位(或穴位)的两种一维 K 原子链组成的双层结构。

参 考 文 献

- [1] J. D. Levine, *Surf. Sci.*, **34**, 90(1973).
- [2] S. Ciraci and I. P. Hatra, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 877(1986).
- [3] T. Abukawa and S. Kono, *Phys. Rev.*, **B37**, 9097(1988).
- [4] T. Abukawa and S. Kono, *Surf. Sci.*, **214**, 141(1989).
- [5] M. C. Asensio, et al., *Surf. Sci.*, **211/212**, 31(1989).
- [6] Ye Ling, A. J. Freeman and B. Delley, *Phys. Rev.*, **B39**, 10144(1989).
- [7] H. Ishida and K. Terakura, *Phys. Rev.*, **B40**, 11519(1989).
- [8] E. M. Oellig and R. Mirands, *Surf. Sci.*, **117**, L947 (1986).
- [9] T. Aruga, H. Tochihara and Y. Murala, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 372(1984).
- [10] R. E. Weber and W. T. Peria, *Surf. Sci.*, **14**, 13(1969).
- [11] J. E. Ortega, et al., *Phys. Rev.*, **B36**, 6213 (1987).
- [12] 资剑 张开明, 计算物理, **6**, 426(1989).
- [13] A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2477(1974).
- [14] 曹培林, 张忠国, *Phys. Rev.*, **B39**, 9963(1989).
- [15] 郑晓明 曹培林, *Surf. Sci.*, **219**, L543 (1989).
- [16] 曹培林 施丹华, 中国物理快报, **2**, 514(1985).
- [17] K. Kendelewicz, et al., *Phys. Rev.*, **B37**, 7115(1988).
- [18] 张忠国 曹培林, 真空科学和技术, **10**, 3(1990).
- [19] A. Gellman, et al., *Surf. Sci.*, **191**, 271(1987).
- [20] S. Tanaka, N. Takagi, N. Minami and M. Nishijima, *Phys. Rev.*, **B42**, 1868 (1990).
- [21] Y. Hasegawa, et al., *Phys. Rev.*, **B41**, 9688(1990).

Interaction Between Absorbed Potassium Atoms on Si(100) 2×1 Surface and Chemisorption Surface Structure

Zhou Xuyan, Shi Danhua and Cao Peilin

(Department of Physics, Zhejiang University, 310027)

Abstract

Using ASE-MO method and cluster model, the binding energies of K atoms on Si(100) 2×1 surface for different sites and the K-K interactions are calculated. From the calculated results of chemisorption energies for different kinds of chemisorption structures, the surface structure for saturated coverage is discussed, and the double layer model is confirmed.