

H₂O 在 Si(100) 面上化学吸附的理论研究

曹 培 林

(浙江大学物理系)

1985年9月14日收到

本文用 H₂OSi₁₀H₁₂ 分子簇模拟 H₂O 在 Si(100) 面上的化学吸附, 应用 ASEED-MO 方法, 计算了总能量面上 200 个以上点的分子簇总能量。从总能量最小原则得到, H₂O 在 Si(100) 面上是解离吸附 (H_{ad} + OH_{ad}) , 解离吸附比分子态吸附总能量低 5.61eV。解离吸附态的态密度计算结果与 UPS 实验也符合得相当好。

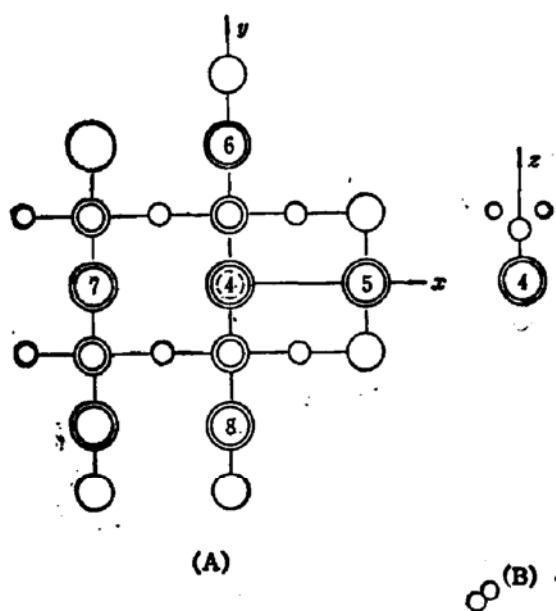
一、引言

H₂O 与 Si 表面的相互作用问题, 对了解 Si 的湿氧化的微观过程十分重要。近年来, 这一研究课题, 引起了不少表面物理方面的实验和理论工作者的极大兴趣^[1-7]。但是, 对于 H₂O 在 Si 表面的化学吸附态, 至今仍有着绝然不同的看法。Schmeisser^[2] 和 Fujiwara^[3] 等人从 UPS 结果认为, 室温下 H₂O 在 Si 表面是分子吸附; Ibach^[4] 和 Chabal^[5] 等人分别从 HREELS 和 IR 的实验结果推得, H₂O 是解离吸附, 室温下 H₂O 在 Si 表面上解离成 H_{ad} 和 (OH)_{ad}。最新的 AES 和 UPS 结果表明^[1], 在 Si(100)2 × 1 面上, 存在快速 H₂O 吸附态, 从低温 (100K) 到室温, 这种化学吸附态在约 2L 下就已达到饱和状态。对于这种吸附态的本质, 即是分子吸附还是解离吸附, 作者未作明确的判断, 故笼统地称之为 H₂O₍₁₀₀₎ 态。在 UPS 中, 这种 H₂O₍₁₀₀₎ 态的特征是存在三个 H₂O 吸附引起的峰, 它们分别位于 E_F 下 6.6、7.6 和 11.9eV 处 (文献 [2] 中的结果是 6.2、7.2 和 11.5 eV), 7.6eV 处的峰低于 6.6eV 处的峰而呈肩状。

本文用 ASEED-MO (原子交迭和电子离域-分子轨道) 方法^[8,9], 计算了 H₂O 在 Si(100) 面上的势能面和态密度, 并与实验相比较, 从而从理论上研究了 H₂O 在 Si(100) 面上化学吸附态的本质及其成键情况。近年来的大量计算结果表明, ASEED-MO 方法, 在研究金属表面的化学吸附和解离, 决定吸附位置和力常数, 研究催化反应中的助催和毒化效应等方面, 是相当成功的, 是一种有效而所需 CPU 时间又比较少的理论计算方法^[10]。

二、模型与计算方法

我们用包含 25 个原子的分子簇 H₂OSi₁₀H₁₂ 来模拟 H₂O 在 Si(100) 面上的吸附, 如图 1 所示。其中 12 个 H 原子, 仅用来饱和 Si 的悬挂键。在这个模型中, 至少包括了分别吸附于顶位、桥位和中心位 H₂O 分子的全部最近邻和次近邻 Si 原子。为了计算 H₂O 在 Si(100) 上的势能面 (或称总能量面), H₂O 中三个原子的坐标可以一起或分别变化。

图 1 $\text{H}_2\text{OSi}_{10}\text{H}_{11}$ 分子簇中原子排列示意图

(A) 顶视图

大圆——表面层原子；中圆——第二层原子；小圆——第三层原子。双线圆代表 Si 原子；单线圆代表 H 原子；虚线圆代表被吸附 H_2O 分子(顶位吸附)。

(B) 侧视图

图中仅画出了与 H_2O 最邻近的一个 Si 原子。双线圆代表 Si 原子，中圆代表氧原子，小圆代表 H 原子。

对于清洁的 $\text{Si}(100)$ 表面，LEED 及用总能量极小方法计算结果表明，表面存在 (2×1) 再构。为了减少 sp^3 杂化形成的表面悬键能， sp^3 杂化转变成 $sp^2 + s'p'$ 杂化，相邻两个表面 Si 原子成对互相靠拢，组成 dimer^[11]。但我们从上述理论结果清楚可见，除第一层表面 Si 原子外，第二层 Si 原子相对于体平衡位置的位移已经十分微小。当上述表面吸附 H_2O 以后，表面 Si 原子将与被吸附的 H_2O (分子或 O、OH) 成键。可以预料，由于 H_2O 的吸附，原表面 Si 原子相对于体平衡位置的位移将大大减少。因此， $\text{Si}(100)2 \times 1$ 再构的清洁表面吸附 H_2O 以后基本恢复为 $\text{Si}(100)1 \times 1$ 的假定是合理的。在 $\text{Si}(111)2 \times 1$ 清洁表面吸附 Cl 以后，就存在这种情况^[12]。根据上述假定，在吸附模型中，对衬底本文只考虑 $\text{Si}(100)1 \times 1$ 的结构。

在 ASEED-MO 理论中，分子簇总能量表示为二部分之和：

$$E = E_R + E_D, \quad (1)$$

其中， E_R 是斥力性的原子交迭能：

$$E_R = \sum_{\alpha < \beta} Z_\alpha \left[- \int e_\alpha(\mathbf{r}) / |\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta| d\mathbf{r} + Z_\alpha / R_{\alpha\beta} \right]. \quad (2)$$

式中 Z_α 、 Z_β 分别是 α 和 β 原子的核电荷数， e_α 是 α 原子的电子电荷密度。 E_D 是 EH 单电子分子轨道能：

$$E_D = \sum_i n_i \epsilon_i. \quad (3)$$

式中 \sum_i 表示对所有分子轨道求和， n_i 和 ϵ_i 分别表示第 i 轨道的电子占有数和能量本征值。

分子轨道表示成各原子轨道的线性组合。解久期方程

$$\sum_i \left[\frac{K_{ii}}{2} (I_i + I_i) - \epsilon_i \right] s_{ii} a_i = 0, \quad (4)$$

得分子轨道展开系数 a 及其能量本征值 ϵ 。其中 K_{ii} 对水分子内各原子轨道间取为 2.60，各 Si 原子轨道间取为 1.60^[12]，其余为 2.25^[8]。 I_i 和 I_i 是原子轨道电离能， s_{ii} 是交迭积分。在我们的计算中，原子轨道用 Slater 波函数。各原子轨道电离能及轨道参数见表 1^[8, 12]。对自由 H₂O 分子的 ASEED-MO 计算结果表明，当 K 取为 2.60，H 的电离能由于其失去 0.11 个电子而增加到 15.7 eV 后，其 O—H 键长计算值 1.80 au 及各分子轨道能 ($2a_1$ 、 $1b_2$ 、 $3a_1$ 和 $1b_1$) 的能量计算结果分别是 -36.06、-18.67、-14.50 和 -12.71 eV)，均与实验值符合得很好。

表 1 原子轨道电离能 I (eV) 和轨道指数 ζ 。 n 为主量子数

原子	s			p		
	n	I	ζ	n	I	ζ
Si	3	14.687	1.634	3	8.082	1.428
O	2	28.48	2.246	2	13.62	2.227
H	1	13.60	1.20			

我们用下面式子，计算局域态密度 $D_{nl}^v(\epsilon)$ 和总态密度 $D(\epsilon)$ ^[14]:

$$D_{nl}^v(\epsilon) = \sum_p f_{nl,p}^v \frac{\sigma/\pi}{(\epsilon - \epsilon_p)^2 + \sigma^2}, \quad (5)$$

$$D(\epsilon) = \sum_{v,n,l} D_{nl}^v(\epsilon) = \sum_p \frac{\sigma/\pi}{(\epsilon - \epsilon_p)^2 + \sigma^2}. \quad (6)$$

其中 $f_{nl,p}^v$ 为第 v 个原子的 n, l 态对第 p 个分子轨道的贡献， σ 为 Lorentzian 展宽系数，计算中取为 0.4 eV。

算出分子簇总能量后，则这种几何结构下 H₂O 与衬底间的结合能为

$$E_B = -E + (E_{H_2O} + E_{Sb}). \quad (7)$$

式中 E_{H_2O} 为 H₂O 分子总能量， E_{Sb} 是模拟衬底清洁表面的分子簇 Si₁₀H₁₂ 的总能量。

三、结果与讨论

为了从总能量最小原则，决定 H₂O 在 Si(100)面上的化学吸附状态，就要计算 (2H + O) 共三个原子处于各种不同位置时的 H₂OSi₁₀H₁₂ 分子簇总能量(即总能量面或势能面)。如让这三个原子的九个坐标独立变化，即使每个坐标只取 10 个不同的值，就要计算 10⁹ 个不同几何结构的分子簇总能量，这完全是不可能的。因此，必需根据实际情况，作一些合理的假定或限制。假如，从吸附 H₂O 后功函数的减少，可以合理地断定，带正电的 H 原子朝外而带负电的 O 原子朝向衬底。我们还假定，在吸附过程的开始阶段，H₂O 的内部几何结构保持不变，且 H₂O 分子的对称轴垂直 Si 表面(如图 1(B) 所示)，仅变化 O 原子与第一层 Si 原子平面之间的距离 h 。对于这种结构，我们分别计算了 H₂O 分子在顶位、桥位和中心位时的分子簇总能量随 h 的变化，其结果见图 2(A)。对每一位置，都包括了

H_2O 分子平面处于图 1 中 xz 和 yz 平面两种情况。从总能量极小原则, 定出了上述各吸附位时的吸附高度及吸附能(总能量极小位置时 H_2O 与衬底间的结合能), 见表 2。在表 2 中, 同时列出了其中间位置的高度及结合能值(大量其它中间位置的计算结果未列入)。

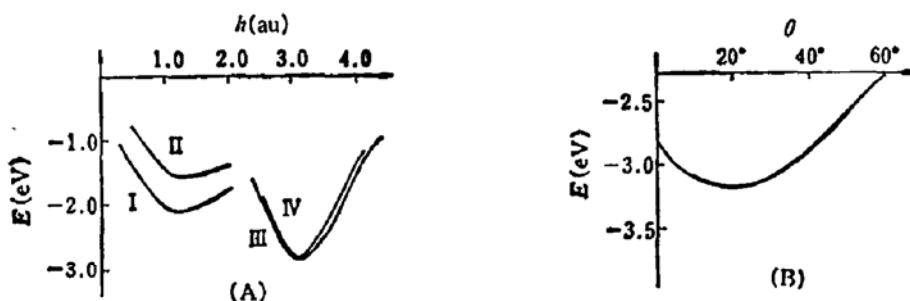


图 2 分子簇总能 E (相对值, 即定 $E_{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{Si}}$ 为零点)随吸附高度 h [2(A)] 及吸附倾斜角 θ 的变化[2(B)]。

- (A) I——桥位, H_2O 处在 yz 平面;
 - II——桥位, H_2O 处在 xz 平面;
 - III——顶位, H_2O 处在 xz 平面;
 - IV——顶位, H_2O 处在 yz 平面.
- (B) 顶位吸附, $E(\theta) = E(-\theta)$.

表 2 H_2O 在 Si(100) 面上不同位置时的吸附高度 h (au) 和吸附能或结合能 E_B (eV)

	桥位(I)	桥位(II)	顶位(III)	顶位(IV)	桥位与顶位的中间位	中心位与顶位的中间位
h	1.20	1.22	3.10	3.10	2.20	1.81
E_B	2.07	1.56	2.83	2.78	2.35	0.44

表中(I)–(IV) 的意义与图 2 中相同; 中心位时的结合能对任何 h 都是负值

从表 2 结果可见, 顶位吸附能远大于桥位及中心位(中心位结合能在任何高度均为负); 对顶位吸附, 当 H_2O 分子平面处于 xz 平面[(01-1)]时总能量比处于 yz 平面[(011)]更低一些; 桥位、中心位和顶位之间不存在势垒, 当 H_2O 分子从桥位、中心位向顶位移动时, 总能量呈单调降低, 总能量面象个“漏斗”。第二步, 我们固定 O—Si 键长(3.1au), 让 H_2O 分子在 xz 平面内绕 H_2O 分子正下方的 Si(4) 原子转动, 计算了不同倾斜角 θ 时的分子簇总能量(θ 为 H_2O 分子对称轴与 z 轴之间的夹角), 如图 2(B) 所示。图中只画出了向正 x 方向倾斜, 负 x 方向计算结果与正 x 方向相同。由此可见, H_2O 分子取斜向吸附($\theta = \pm 20^\circ$) 时总能量更小。

为了研究 H_2O 在 Si(100) 面上究竟是分子吸附还是解离吸附, 我们把处于上述吸附态(顶位, 向负 x 方向倾斜 20°) H_2O 分子中的一个氢原子[定义为 H(2)]逐渐向负 x 方向拉离。对某一 H(2) 的 x 坐标, 变化 z , 定出能量极小位置, 从而定出最佳(Optimized)解离路径, 如图 3 所示。图 3 中同时画出了在上述解离路径上的分子簇总能量。为了使总能量极小, 在 H(2) 原子向负 x 方向移动时, OH 从原来的倾斜状态变成顶位垂直吸附。上述结果清楚表明, 解离吸附态的总能量将远小于分子态吸附。同时, 这个过程也是一个总能量单调下降的过程。 H_2O 在顶位的分子态吸附, 仅是一个过渡态。这种分子态吸附的结果, 大大削弱了 O—H 键强, 促使了 H_2O 分子的解离。由于在解离过程中总能

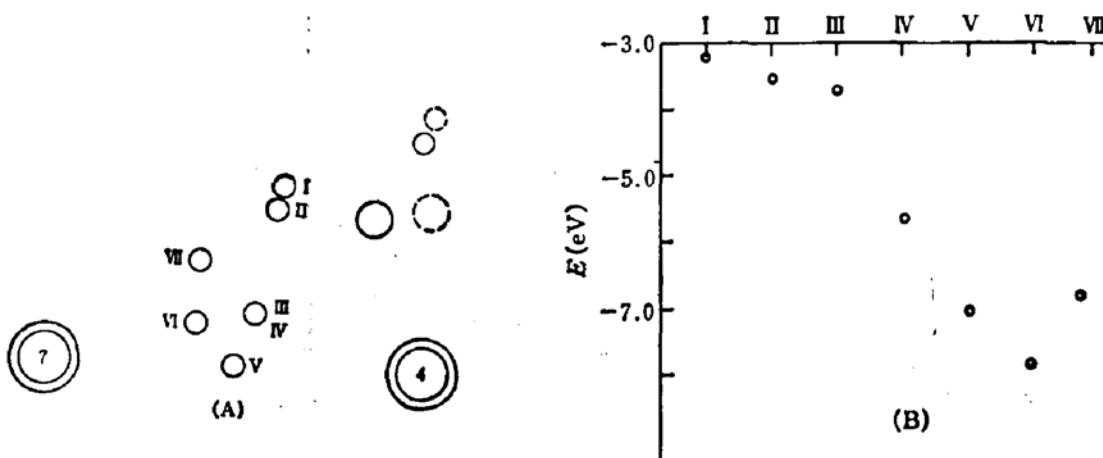


图 3 H₂O 在 Si(100) 面上的最佳解离路径 (A) 及在此路径上的分子簇总能量 (B).

此路径上 H(2) 的坐标 (x, z) 分别是:

I(-2.77, 3.47); II(-2.93, 3.00); III(-3.30, 1.00); IV(-3.30, 1.00);

V(-3.63, 0.00); VI(-4.37, 0.80); VII(-4.37, 2.00).

其中 III 和 IV 的差别是 OH 从原来的倾斜状态变成顶位垂直吸附状态.

(A) 为侧视图,且只画了如图 1 所示的 Si(4) 和 Si(7) 二个硅原子. 此外,中圆代表 O, 小圆代表 H.

量连续下降,因此,即使在低温下, (H₂O)_{ad} 也会很快解离成 H_{ad} 和 (OH)_{ad}. H₂O 在 Si(100) 面上的化学吸附,是解离吸附. 文献[1]中的所谓 H₂O₍₁₀₀₎, 是解离吸附态 (H_{ad} + OH_{ad}). H₂O₍₁₀₀₎ 在低温 (100K) 下都会快速形成和饱和,起因于总能量面的“漏斗”状及解离过程中总能量的连续下降.

为了决定最终解离吸附态的几何结构,我们进一步改变 (OH) 中 O—H 键长 d_{O-H} , O—Si 键长 d_{O-Si} 及 O—H 轴与 z 轴的夹角 α , 再次从总能量极小原则决定它们的值,其结果是: $d_{O-H} = 1.71 \text{ au}$, $d_{O-Si} = 2.80 \text{ au}$ 及 $\alpha = 29^\circ$. 有两点值得注意的结果: 一是总能量对 $\alpha = 0$ 轴的强烈的不对称性,如图 4(A) 所示. 看来, H(2) 基本上是与 Si 原子一侧的悬键(方向有所改变)结合,而 OH 则用来饱和另一侧的悬键,如图 4(B) 所示. H₂O 的饱和覆盖度将是 0.5, 与实验结果相符合^[1]; 二是对 (OH)_{ad}, 当 $d_{O-H} = 1.71 \text{ au}$ 时(比

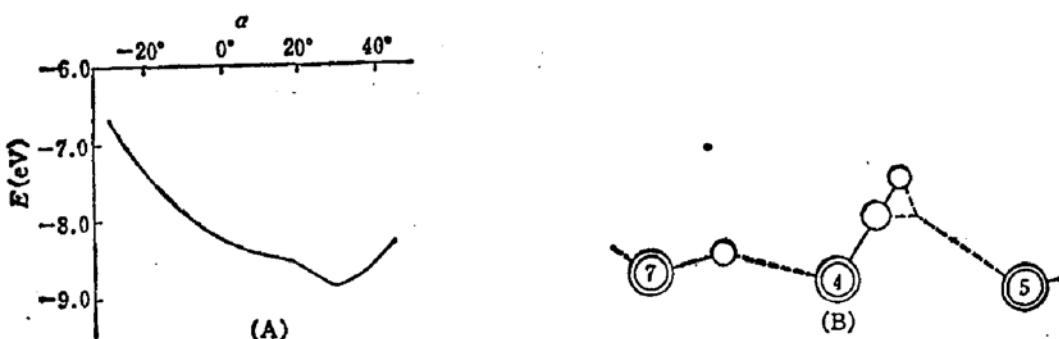


图 4(A) 分子簇总能量 E (相对值,如图 2) 与 OH 轴与 z 轴夹角 α 之间的关系.
向正 x 方向倾斜定义为 α 的正方向.

图 4(B) H₂O 在 Si(100) 面上的解离吸附: 几何位置及与表面 Si 原子的成键情况.
侧视图,只画出了如图 1 所示的 Si(4), Si(5) 和 Si(7) 三个硅原子. 图中中圆为 O, 小圆为 H.
——代表强键; ——代表弱键

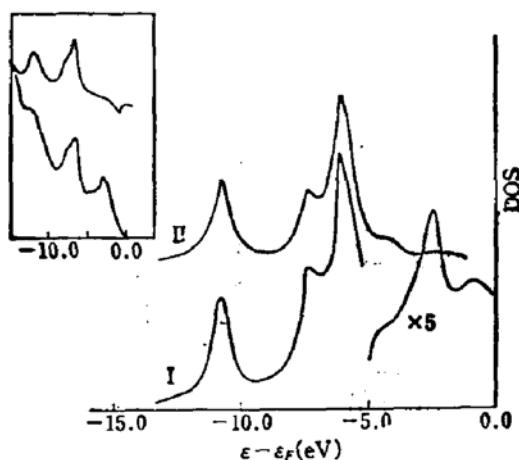


图 5 在解离吸附态情况下的总态密度 (I) 及 $(H_{ad} + OH_{ad})$ 上的局域态密度 (II).

左上角的小图为 UPS 实验曲线: 下面一支为吸附 H_2O 后的 UPS, 上面一支为其与清洁 Si(100) 表面 UPS 的差谱.

自由水分子中的 1.81au (略短) 能量极小。要把 $(OH)_{ad}$ 进一步解离成 O_{ad} 和 H_{ad} , 必需越过势垒。这种进一步的解离, 只有在高于一定温度之下才会发生, 如实验所示^[1]。

对于上述最终解离吸附态, 我们用 (5) 和 (6) 式计算了 $H_2OSi_{10}H_{12}$ 分子簇的总态密度及 $(H_{ad} + OH_{ad})$ 上的局域态密度, 如图 5 所示。计算结果与 UPS 符合得相当好(相应的实验曲线见图 5 中的小图^[1,2])。其中, 处于 -10.8 eV 处的峰是 OH 的 $3\tilde{\sigma}$ 峰, 即 H 的 s 和 O 的 s 和 p_s 与最近邻 Si 原子的 s 和 p_s 组成的成键态。 -6.1 eV 处的峰包含着二个分子轨道 ($\tilde{\pi}_y$ 和 $\tilde{\pi}_z$), 其中 $\tilde{\pi}_y$ 是由 O 的 p_y 与最近邻 Si 的 p_y 组成的成键态, 而 $\tilde{\pi}_z$ 主要由 O 的 p_z (及一小部分 s) 与最近邻 Si 的 p_z (及一小部分 s) 组成的成键态。而处于 -7.3 eV 处的峰是解离出去的 $H(2)$ 的 s 与桥位两端的 Si 原子的 s 和 p_s 组成的成键态, 其中还包含着一定成分的 O 的 p_s 。由于 $(\tilde{\pi}_y + \tilde{\pi}_z)$ 峰中包含着二个分子轨道能级, 因此, 它比另外二个峰都要高, 如 UPS 中所显示的那样。Fuziwara 等人把 UPS 中的这三个峰归结为 H_2O 分子的 $1\tilde{\delta}_1$ 、 $2\tilde{\alpha}_1$ 和 $1\tilde{\delta}_1$ 峰, 但我们的计算结果表明, 如保持 H_2O 呈分子状态, 则不管吸附在什么位置, 均不能得到与 UPS 符合得较好的总态密度曲线。在 [b] 中的理论计算, 其衬底所用模型与我们不同, 且无总能量计算, 但从总态密度计算所得的结论, 两者却是一致的, 即 H_2O 在 Si(100) 面上是解离态吸附, 而不是分子态吸附。

四、结 论

- (1) H_2O 在 Si(100) 面上的化学吸附是解离吸附, 即 $(H_{ad} + OH_{ad})$ 。
- (2) UPS 中所显示的 H_2O 吸附引起的三个附加峰, 分别是 OH 的 $3\tilde{\sigma}$ 、 H_{ad} 的 \tilde{s} (包含 O 的 p_z 成份) 及 OH 的 $1\tilde{\pi}$ 。
- (3) H_2O 在 Si(100) 面上势能面的“漏斗”状以及在吸附和解离过程中总能量的连续降低, 致使 H_2O 在 Si(100) 面上的解离是一个即使在低温下都能快速完成的过程。

本研究工作得到中科院科学基金的资助。计算工作是在浙江大学计算中心的 DPS-8 机器上完成的。

参 考 文 献

- [1] W. Ranke and D. Schmeisser, *Surface Science*, **149**, 485(1985).
- [2] D. Schmeisser, F. J. Himpel and G. Hollinger, *Phys. Rev.*, **B27**, 7813(1983).
- [3] K. Fujiwara, *Surface Science*, **108**, 124(1981).
- [4] R. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann, *Solid State Commun.*, **42**, 457(1982).
- [5] Y. J. Chabal and S. B. Christman, *Phys. Rev.*, **B29**, 6974(1984).
- [6] S. Ciraci and H. Wagner, *Phys. Rev.*, **B27**, 5180(1983).
- [7] S. Ciraci, S. Erkoc and S. Ellialioğlu, *Solid State Commun.*, **45**, 35(1983).
- [8] A. B. Anderson, *J. Cata.*, **67**, 129(1981).
A. B. Anderson and R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4271(1974).
- [9] 曹培林, 施丹华, 物理学报, **34**, 1291(1985). 曹培林, 施丹华, *Chinese Physics Letters*, **2**, 514(1985).
- [10] D. Tomanek and K. H. Bennemann, *Phys. Rev.*, **B31**, 2488(1985).
- [11] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Letters*, **43**, 43(1979).
- [12] 张开明, 叶令, 物理学报, **29**, 1596(1980).
- [13] D. W. Turner, C. Baker, A. B. Baker and C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, (1970).
- [14] J. E. Müller, R. B. Jones and J. Harris, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1874(1983).
- [15] 曹培林, D. E. Ellis and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B25**, 2124(1982).

Theoretical Study of Chemisorption of H₂O on Si(100) Surface

Cao Peilin

(Department of Physics, Zhejiang University)

Abstract

Using the ASEED-MO method and the H₂OSi₁₀H₁₂ cluster simulating the H₂O chemisorption on Si(100) surface, more than 200 total energies of this cluster on potential energy surface are calculated. From the principle of the minimum of the total energy, it is found that the H₂O molecule on Si(100) surface dissociate into H_{ad}+OH_{ad}, the energy of the dissociatively chemisorbed H₂O is 5.61 eV lower than the molecularly chemisorbed. The density of states for this dissociatively chemisorbed water is in good agreement with the UPS measurements.