

SiO₂-羟基表面上金属原子的第一性原理研究*

姚红英 顾晓季 敏 张笛儿 龚新高†

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(2006 年 4 月 21 日收到)

采用第一性原理方法研究了 SiO₂-羟基表面上几种金属原子的吸附性质, 发现 In 和 Ga 在 SiO₂-羟基表面上的结合很弱, 而 Fe, Co, Ni 在该表面上与 Si, O 形成强的化学键. 等势能面和扩散势垒计算表明 In (Ga) 的扩散激活能只有 0.1—0.3 eV, 表明这两种原子容易在表面上扩散. 这些结果可以定性地解释纳米合成中的一些实验现象.

关键词: 第一性原理, 表面扩散, 结合能, 金属原子

PACC: 7145M, 6822

1. 引 言

低维无机纳米材料如纳米线、纳米棒在微纳电子器件、传感器中具有广泛的应用, 近来受到人们的普遍重视. 硬模板法是采用最多的制备有序排列纳米线阵列的有效而简便的方法. 目前常用的硬模板主要是阳极氧化铝和有序介孔氧化硅. 尽管阳极氧化铝具有垂直膜平面的有序孔道排列, 但是其孔径一般大于 10 nm, 由此得到的纳米线直径过大难以显示出期望的量子化效应, 从而使其应用受到较大限制. 介孔氧化硅具有高度有序均一的孔道, 不但其孔径可在 2—10 nm 之间调节, 而且其介观结构也可以调节(从二维六方结构到三维立方结构), 晶体形貌也可控制, 因此最近受到人们高度重视. 实验发现有羟基的 SiO₂ 表面可以合成一系列高度有序的金属氧化物纳米线阵列^[1, 2]. Ga, In 等金属原子极易钻入介孔孔道, 从而填满孔道, 除去氧化硅模板后可以得到完美的纳米线阵列. 而如使用另一些金属原子, 如 3d 金属 Fe, Co, Ni, 只能得到纳米碎粒^[1, 2]. 表面硅羟基结构在相关的微观反应过程中到底起着何种作用、作用机理如何, 已经成为人们关心的重要问题. 本文试图用第一性原理分子动力学的方法, 研究不同金属原子在 SiO₂-羟基表面上的成键性质, 以便有助于人们理解金属原子在氧化硅表面上和纳米孔道中的迁移机理, 并为纳米线阵列的形成、氧化硅表面

的催化和金属催化中心的集聚失活过程提供一些理论依据.

2. 计算方法和模型

鉴于实验研究使用的是高度有序的介孔氧化硅硬模板^[1, 2], 我们以 β -Cristobalite 的 (111) 表面为基础进行计算. 采用 (111) 晶面的层晶 (slab) 模型. 层状结构的 β -Cristobalite (111) 面上 Si 原子形成 6 元环 (图 1 (b)). 如图 1 所示, 计算模型的单胞包含 24 个 Si 原子和 48 个 O 原子, 排列成十二层, 表面单胞面积为 8.73 Å × 10.08 Å. 模型底面用 4 个 H 原子饱和 Si 原子的悬挂键. 模型最上层有 4 个 H 原子与 O 原子形成 4 个羟基, 这样每个模型单胞中总共有 80 个原子, 真空层厚取 8 Å. 密度泛函理论 (DFT) 计算中交换关联能采用局域密度近似 (LDA), 用超软赝势描述离子实和电子的相互作用. 波函数用平面波展开, 能量截断值为 29.08 Ry. 布里渊区内波矢 k 点采样采用 Γ 点近似. 所有计算都用 VASP 软件包进行计算. 为了检验计算的正确性, 我们首先进行了块体 β -Cristobalite 的计算. 具体结果列于表 1. 表中同时列出了文献 3 的计算结果以资对照. 从计算结果可以看出, 晶格常数 $a = 7.13$ Å, 与实验值 7.13 Å^[4] 符合甚好. β -Cristobalite 块体的内部结构由一个 Si—O—Si 键角、两个 O—Si—O 键角和 Si—O 键长等参数表征. 从表 1 可以看出键角和键长的计算值也与实验

* 国家自然科学基金, 上海市科委基金和国家重点基础研究发展计划 (973) 项目资助的课题.

† E-mail: xggong@fudan.edu.cn

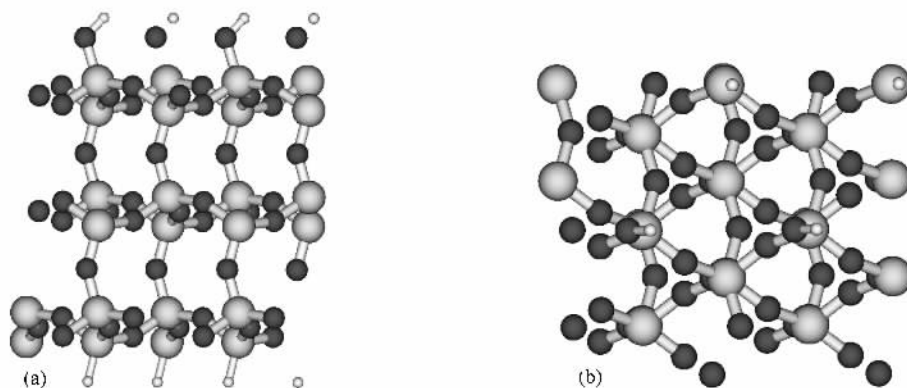


图1 优化后(弛豫)羟基化 SiO₂(111)表面的几何结构 (a)为侧视图 (b)为顶视图(表面积 $a \times b$ 为 88\AA^2 在平面上周期性重复,每个表面单胞含有4个硅羟基,O,Si和H原子分别由黑色小球、灰色大球和白色小球表示)

值基本符合,且均优于文献[3]的计算结果,从而证明了我们采用的计算方法的可靠性。

表1 块体 SiO₂ 模型理论计算及实验结构参数(理论值来自文献[3])

参数	实验	理论 ^[3]	本计算
$a/\text{\AA}$	7.13	7.14	7.13
Si—O/ \AA	1.61	1.63	1.60
Si—O—Si($^\circ$)	146.7	142.8	150.6
O—Si—O($^\circ$)	107.8	107.4	108.2
	112.8	113.6	112.1

3. 结果与讨论

3.1. 羟基化的 SiO₂ 表面

图1(a)为本文采用的层晶模型单胞的原子结构,可见每个表面单胞中含有4个硅羟基(图1)。底面H原子用以饱和Si原子的悬挂键。初始结构中羟基中的H原子置于表面O原子正上方 1.12\AA 处(H—O键长一般为 0.8\AA)。经过优化计算(弛豫后),表面H—O键长变为 0.97\AA ,H—O—Si键角为 120.5° 。优化的羟基化的表面如图1所示。表面上没有形成重构,也没有发现H键形成。

3.2. 单表面和双表面模型比较

用同样的计算方法还针对双表面模型进行了计算。该模型包含8层Si原子,中间4层固定不动,上下表面各有4个硅羟基,表面单胞与单表面模型相同。我们分别计算了有表面羟基的单表面总能量和无表面羟基的单表面总能量,由此可以得到单表

面上每个羟基的结合能为 7.19 eV ;同样计算了有表面羟基的双表面总能量和无表面羟基的双表面总能量,得到双表面上每个羟基的结合能为 7.22 eV 。由此可见,单表面模型中表面羟基的结合能比双表面模型仅低 0.03 eV ,差别很小,为了减少计算量,本文选择单表面模型计算。

3.3. 表面上的金属原子

我们针对弛豫优化好的 β -Cristobalite(111)羟基表面研究了单个金属原子的吸附,原子的位置分别为表面原子的顶位(TOP)、桥位(B)和中空位(H),如图2(a)所示。首先把In原子放在这些位置的附近,然后对结构进行优化,弛豫后三个位置的结合能分别为 0.35 、 0.95 和 0.96 eV 。可以看出,能量最大的平衡位置应为中空位,其表面局域结构如图2(b)所示。In原子只有一个邻近O原子,In—O键长为 2.50\AA ,In—O—H键角为 91.4° 。

为了进一步仔细研究In原子在SiO₂表面的迁移情况,我们计算了In原子在SiO₂表面的等势能面(图3)。图中从黑色到白色能量逐渐降低,相邻等势能面的能量差为 0.1 eV 。从图上可以看出,表面上有A、B、C、D、E、F、G、H八个局域能量极小值点,说明表面非常复杂,它们的能量很接近,其中H点能量最低,D点次低。

为了得到In原子在表面上可能的扩散路径,我们用Nudged Elastic Band(NEB)的方法,计算了从H点到D点的最小势垒路径。结果发现最佳路径是In原子从H点到F点,再从F点到D点。同时出现了两个鞍点,分别在HF连线的中点(势垒为 0.26 eV)

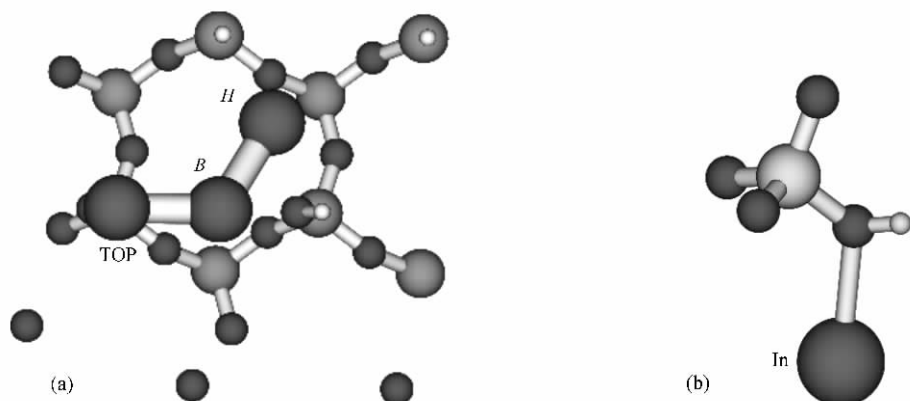


图2 (a)金属原子在 SiO_2 表面上的位置,顶视图, TOP 为顶位, B 为桥位, H 为中空位。(b)铟原子的表面局域结构.黑色大球为 In 原子,黑色小球为 O 原子,灰色大球为 Si 原子,白色小球为 H 原子

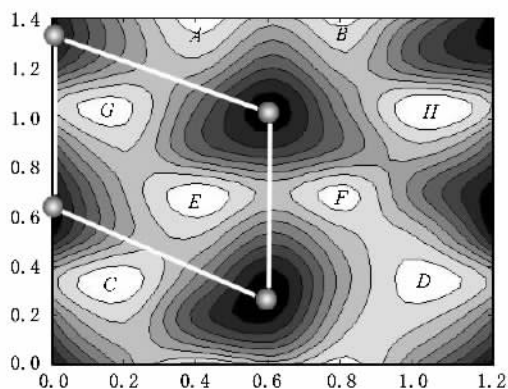


图3 SiO_2 表面 In 原子势能图(黑色为能量高点,白色为能量低的点.灰色小球为 O 原子位置, A, B, C, D, E, F, G, H 为八个能量极小值点)

和 FD 连线的中点(势垒为 0.25 eV),这一结果与等

势能面的计算结果一致.从势能图上同样也可以看出, In 原子从 H 点经过一个小势垒迁移到 F 点,这个势垒很低,说明 In 原子在表面上移动是比较容易的.

3.4. 与 Ga, Fe, Co 和 Ni 原子的比较

利用相同的方法,我们计算了 Ga, Fe, Co 和 Ni 原子在 SiO_2 表面的结合能,并由能量最小值的方法得到了这些金属原子在 SiO_2 表面的局域结构,结果如图 4 所示.计算表明, In 和 Ga 原子的结合能最小,分别为 0.96 eV 和 1.16 eV ,并且只有一个近邻 O 原子,其键长分别为 2.57 \AA 和 2.30 \AA .由能量最小值方法得到图 3 中 H 点和 F 点也是 Ga 在 SiO_2 表面上的稳定吸附位置,我们同样采用 NEB 方法计算了 Ga 原子在氧化硅表面迁移的势垒,结果发现在表面上

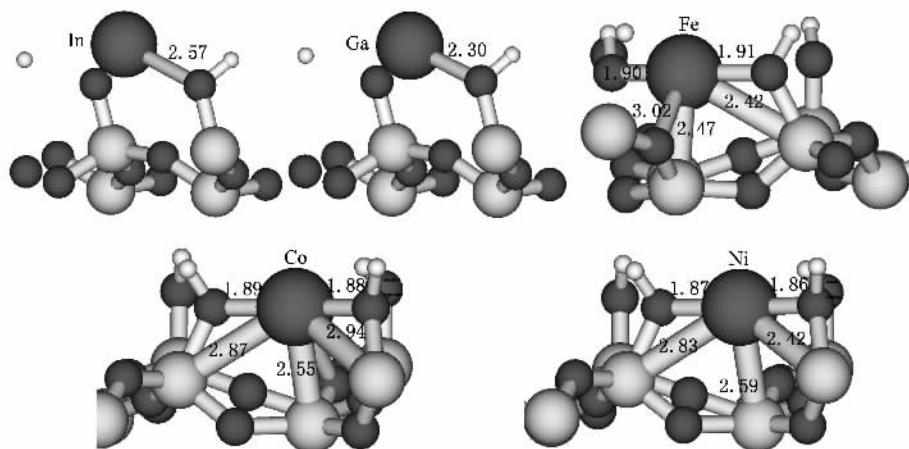


图4 几种金属原子在 SiO_2 表面的局域结构, In 和 Ga 有一个近邻 O 原子,而 Fe, Co 和 Ni 有五个近邻原子(O 和 Si 原子).数字表示键长

从 *H* 点到 *F* 点的迁移路径中,鞍点在 *HF* 连线的中点,势垒仅为 0.1 eV. 这些结果说明,金属原子 In, Ga 与氧化硅的表面结合能较低,容易在氧化硅表面迁移、聚集,能在介孔氧化硅硬模板的纳米孔道中形成高度有序的 In, Ga 单晶纳米线阵列,与实验结果相符.

我们计算的结果还表明 Fe, Co, Ni 原子的结合能很大,分别为 3.34 eV, 3.24 eV 和 2.8 eV. 仔细分析发现, Fe, Co, Ni 周围的结构很相似(图 4),但与 Ga, In 有明显不同. Ga, In 只与 SiO₂ 表面的一个 O 原子成键,而 Fe, Co, Ni 则与 SiO₂ 表面上的 Si, O 形成了 5 个键,这是 Fe, Co, Ni 在该表面具有很高结合能的根本原因. 表 2 给出了 Fe, Co 和 Ni 在 SiO₂-羟基表面上与 5 个近邻原子形成的键长,为了比较还列出了文献报道中各个相应的氧化物和硅化物的键长,由表 2 可见,由于 Fe, Co, Ni 在 SiO₂-羟基表面上与 Si 和 O 形成的键长与相应化合物中的键长相似,可以近似地认为 Fe, Co, Ni 在 SiO₂-羟基表面上形成了很强的化学键,这些元素不易在 SiO₂-羟基表面上扩散,也就很难用来合成纳米线. 这与实验发现以介孔氧化硅为硬模板时,由 Fe, Co, Ni 不能得到有序排列的纳米线阵列,只能在纳米孔道中得到零散的 Fe, Co, Ni 棒或纳米碎粒完全一致,计算结果从理论上很好地解释了实验现象.

表 2 SiO₂ 表面局域键长的比较(文献报道中的键长 Ga—O 是 SrCl₂Ga₃O₁₉ 晶体化合物中的值^[5], Fe—O 是 FeO 和 Fe₂O₃ 中固体中的值^[6], Co—O 是晶体 LaCoO₃ 中的值^[7], Ni—O 来自 Ni(100)表面^[8], Fe—Si 来自 Si 团簇中的 Fe 最短的共价键值^[9], Co—Si 来自 Si 表面生长的硅化物^[10], Ni—Si 来自硅化物 Ni₃S₄^[11])

键的种类	SiO ₂ 表面的键长/Å			文献报道的键长 ^{a)} /Å
In-O	2.57			—
Ga-O	2.30			1.85—1.97
Fe-O	1.90	1.91	3.02	1.89—2.1
Fe-Si	2.42	2.47		2.60
Co-O	1.89	1.88		1.92—1.94
Co-Si	2.94	2.55	2.87	2.35
Ni-O	1.87	1.86		1.75—2.14
Ni-Si	2.42	2.59	2.83	2.48

a) 文献 [5—11].

4. 结 论

本文采用第一性原理方法研究了 Ga, In, Fe, Co 和 Ni 原子在 SiO₂-羟基表面上的吸附,发现 In, Ga 由于羟基的存在只形成很弱的键,并且扩散激发能很小(0.1—0.3 eV),而 3d 过渡元素 Fe, Co, Ni 在该表面则形成了很强的化学键,原子极难扩散,从而定性地解释了实验中能合成 In, Ga 氧化物纳米致密阵列而 Fe, Co 和 Ni 的氧化物只能形成一些纳米棒或纳米碎粒的现象.

- [1] Tian B Z, Liu X Y, Yang H F *et al* 2003 *Adv. Mater.* **15** 1370
 [2] Yang H F, Shi Q H, Tian B Z *et al* 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 4724
 [3] Liu F, Garfalini S H, King-smith R D *et al* 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2750
 [4] Wright A F, Leadbetter A J 1975 *Philos. Magazine* **31** 1391
 [5] Keren A, Mendels P, Horvatic M *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10745
 [6] Zhang X G, Butler W H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 092402

- [7] Nekrasov I A, Streltsov S V, Anisimov V I 2003 *Phys. Rev. B* **68** 235113
 [8] Demuth J E, DiNardo N J, Cargill G S 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1373
 [9] Kumar V, Kawazoe Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 045503
 [10] Rossi G, Jin G X, Santaniello A *et al* 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 191
 [11] Bylander D M, Kleinman L, Mednick K *et al* 1982 *Phys. Rev. B* **26** 6379

First-principles study of metal atoms adsorbed on SiO₂ surface^{*}

Yao Hong-Ying Gu Xiao Ji Min Zhang Di-Er Gong Xin-Gao[†]

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 21 April 2006)

Abstract

The adsorption properties of metal atoms on the hydroxyl SiO₂ surface have been studied by using first-principles calculation. It is found that In and Ga atoms are weakly bound to the surface, while Fe, Co and Ni atoms are bound to both Si and O atoms with strong chemical bonds. Potential energy surface and diffusion barrier calculations show that In (Ga) can easily diffuse on the surface because of a rather small diffusion barrier (0.1—0.3 eV). The obtained results are in close agreement with recent nano-synthesis experimental results.

Keywords : first principle, surface diffusion, binding energy, metal atom

PACC : 7145M, 6822

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China, the Shanghai Science & Technology Foundation and the 973 Key Basic Research of State Program of PRC.

[†] E-mail: xggong@fudan.edu.cn