

# Ce 在 Si(111) 面上吸附的 EHT 研究方法\*

王 磊 叶 令

(复旦大学现代物理所)

1988年8月1日收到

采用集团模型和半经验的 EHT 方法研究 Ce 原子在 Si(111) 顶位和三度位吸附,由体系总能量最低确定了稳定的吸附位置,并在最稳定的三度吸附位讨论了 Ce-Si 成键特性和状态密度。结果表明, Ce 原子的 5d 和 4f 轨道与 Si 原子的 3p 轨道相互作用,在费米能级以下形成了混杂的能级,同时 5d 和 4f 轨道的能量降低,获得少量 6s 轨道的电荷,而整个 Ce 原子失去约 0.8 个电子。计算所得结果及态密度在吸附前后的变化与第一性原理的 DVM 计算符合较好。

主题词: Ce, Si(111), 表面吸附, 稀土元素

## 一、引言

近几年来,稀土元素在半导体表面的吸附问题已经越来越受到人们的重视,尤其是稀土元素在与 Si、Ge 等材料接触形成的界面处生长的金属硅化物(锗化物)的结构与过渡金属在 Si、Ge 表面接触形成的体系有着显著的不同,其电子结构性质在微电子学和太阳能电池的应用等方面有着潜在的实用背景。

稀土材料最突出的特点是不稳定性,这是稀土元素的电子组态决定的。整个稀土系列的外层电子结构表现为: 4f 轨道电子填充数由 0—14 依次增多,而 6s 和 5d 轨道上常常保持 2 个或 3 个电子。虽然 4f 电子的经典轨道半径很小,它的波函数却分布在大于经典轨道半径几倍的区域内,并且 4f 电子具有较高的能量,常常受到其它原子所产生的外场的相互作用。在处理含有稀土元素的体系时,不能将 4f 轨道电子冻结为蕊态电子,而必须作为价电子处理。在实验上, G. Rossi<sup>[1]</sup> 已经采用多种方法研究了 Ce、Sm、Eu、Yb 等元素在硅、锗表面的吸附问题,并作了评述; J. H. Weaver et al<sup>[2]</sup> 在最近几年中采用了同步辐射光发射谱分析了 Sm 在 Si(111) 和 Ge(111) 表面吸附的电子结构、A. Fälldt 和 H. P. Myers 用 X 射线光发射谱和低能电子衍射研究了 Sm 在 Si(001) 表面吸附的能带结构<sup>[3]</sup>、M. Grioni 等人采用高分辨同步辐射光发射谱研究了 Ce 在 Si(111) 表面吸附的电子结构<sup>[4]</sup>及化学成键<sup>[5]</sup>。对于稀土元素所具有的变价性质的研究,现已见发表的文献有: J. H. Weaver 等人关于 Sm 集团的价带结构的变化<sup>[6]</sup>。在理论方面的研究工作亦刚刚开始,已发表的文献仅有 A. J. Freeman 等人采用 ab initio 总能自恰超晶格能

\* 自然科学基金资助课题

带和分子集团方法解释了 Ce 及铈化物的  $d$  轨道和  $f$  轨道的屏蔽系数对光谱中双峰现象的影响<sup>[7]</sup>。

本文的目的除了从理论上研究稀土元素在 Si(111) 吸附的电子结构外, 更主要的是把常用的半经验 EHT 方法确切地推广到含有  $4f$  电子的这类体系中去, 发现可能出现的问题, 提出解决的途径。

Clementi et al.<sup>[8]</sup> 提出了用双  $\zeta$  型 Slater 函数作为  $4f$  轨道的原子波函数, 并与 SCF 方法确定的波函数作了拟合。小  $\zeta$  项反映  $4f$  电子的广延性, 大  $\zeta$  项表明其仍有较强的局域性。此外, 在原有的计算理论的近似方法中考虑了原子两体排斥能的修正, 这是由于  $4f$  电子对外场作用表现极为敏感, 原有的近似不能满足要求。

在确定体系的吸附位置时, 还计人了离子吸引能以及共价电子排斥能。在用电荷和能量进行自恰计算中, 为解决费米能级附近高度简并引起的收敛的困难, 将电荷的分布函数用 Fermi-Dirac 分布函数替代。

## 二、计算方法和模型

根据 Hellman-Feynman 定理<sup>[9]</sup>, 两体排斥能为:

$$E_R = \sum_{\alpha<\beta}^N z_\beta \left[ \int \rho_\alpha(r) (\mathbf{R}_\beta - \mathbf{r})^{-1} dr + \frac{z_\alpha}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \quad (1)$$

其中  $\rho_\alpha(r)$  为原子  $\alpha$  的电荷密度,  $z_\alpha, z_\beta$  分别为原子  $\alpha$  和原子  $\beta$  的核电荷数,  $\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta$  为其相应的原子坐标。

相应地对 EHT 的修正为:

$$\text{对角元: } H_{pp}^{aa} = H_{pp} + E_R \quad (2)$$

$$\text{非对角元: } H_{pq}^{aa} = K_{pq} \frac{H_{pp}^{aa} + H_{qq}^{aa}}{2} S_{pq}^{aa} \quad (3)$$

$$H_{pq}^{ab} = K_{pq} \frac{H_{pp}^{ab} + H_{qq}^{ab}}{2} S_{pq}^{ab} + E_R S_{pq}^{ab} \quad (4)$$

对于共价电子之间的哈密顿矩阵元, 上式为:

$$H_{pq}^{ab} = K_{pq} \frac{H_{pp}^{ab} + H_{qq}^{ab}}{2} S_{pq}^{ab} e^{-\delta_{ab} \cdot R_{ab}} + E_R S_{pq}^{ab} \quad (5)$$

其中  $S_{pq}^{ab}$  为原子  $\alpha$  的  $p$  轨道与原子  $\beta$  的  $q$  轨道之交叠积分,  $R_{ab}$  为两原子之间距,  $\delta_{ab}$  为一修正因子,  $K_{pq}$  称为相互作用常数, 它反映了  $p, q$  两轨道相互作用的强度。

体系吸附能为:

$$E_s = E_s - (E_0 + E_i) + E_{ss} - \Delta \quad (6)$$

其中  $E_{ss}$  为电荷转移而引入的离子吸引能:

$$E_{ss} = \sum_i \frac{\Delta Q_{si} \Delta Q_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{ss}|} \quad (7)$$

式中  $\Delta$  为排斥能修正:

$$\Delta = \sum_{i=1}^M E_R m_i \quad (8)$$

其中  $m_i$  为吸附原子  $i$  轨道上的价电荷数,  $M$  为吸附原子的价轨道总数。

体系总能的计算为:

$$E_t = \sum_i n_i \delta_i \quad (9)$$

(6)式中的  $E_0$  和  $E_t$  分别为清洁表面和孤立被吸附原子的总能, 按(9)式类似方法进行计算。

原子上电荷数为:

$$Q_t = \sum_i n_i \sum_l c_{iq} c_{il} s_{ql} \quad (10)$$

其中  $n_i$  为电荷分布函数, 取如下形式:

$$n_i = \frac{2}{e^{\theta(\epsilon_i - \epsilon_F)} + 1}, \quad \theta = \frac{1}{kT} \quad (11)$$

取  $kT = 2\Delta\delta_F$ , 其中  $\Delta\delta_F$  为费米能级处的能级间隔, 这一修改的运用大大降低了迭代次数, 克服了不收敛这一困难<sup>[10]</sup>。

本文计算了清洁 Si 表面和吸附原子 Ce 之后的状态密度, 所用参数列于表 1。

计算中所用模型采用文献[11]中给出的两种模型。

表 1 EHT 参数

原子 参数		Ce			Si		Si'
轨 道		6s	5d	4f	3s	3p	3s
轨道电离能 (a.u.)		0.2077	0.21	0.2205	0.5514	0.2871	0.31153
轨道指数 (a.u. <sup>-1</sup> )	$\xi_1$ $\xi_2$	1.7994 0	1.60 0	4.0 0.4190	1.6344 0	1.4284 0	1.6344 0
轨道指数 组合系数	$c_1$ $c_2$	1.0 0	1.0 0	0.6 0.8	1.0 0	1.0 0	1.0 0
相互作用系数		1.0	1.1	1.0	2.25	2.25	2.0

### 三、结果及讨论

计算结果表明: Ce 原子在顶位和三度位均有稳定的吸附位置, 且三度位更稳定; Ce 原子的电荷向衬底 Si 原子转移; Ce 原子失去的电子主要是 6s 轨道上的两个电子, 其 5d 和 4f 轨道上的电荷均略有增加。图 1 和图 2 分别是顶位和三度位吸附位能曲线。表 2 给出了两种模型稳定吸附位形的计算结果以及 DVM 计算结果<sup>[10]</sup>。其中  $z_0$  为被吸附原子离开表面的垂直距离。

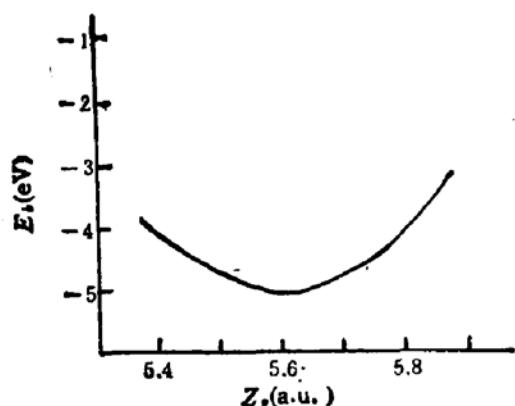
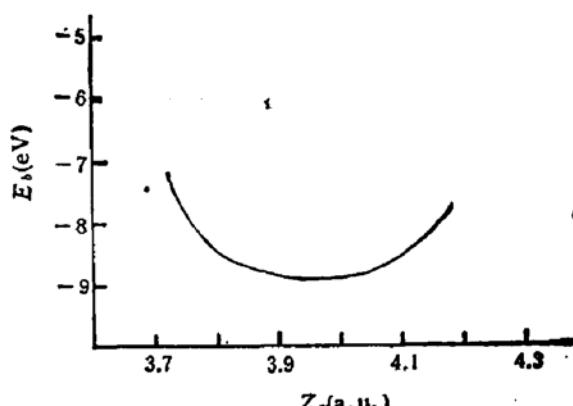
图 1 顶位吸附位能曲线  $E_b \sim z_0$ 图 2 三度位吸附位能曲线  $E_b \sim z_0$ 

表 2 稳定吸附位形计算结果

模 型	顶 位		三 度 位		
	EHT	DVM	EHT	DVM	
$z_0$ (a.u.)	5.6	5.6	4.0	3.9	
$E_b$ (eV)	-5.02	-2.56	-8.88	-7.16	
Ce 原 子 电 荷	$7f$ 5d 6s	1.40 1.12 0.25	1.44 1.18 0.15	1.35 1.54 0.39	1.45 1.16 0.23

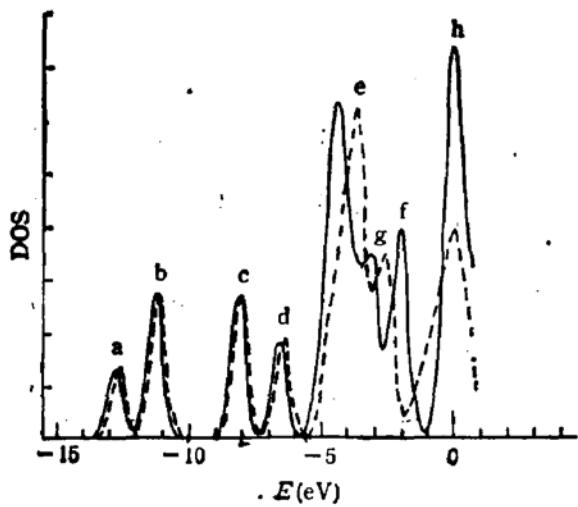
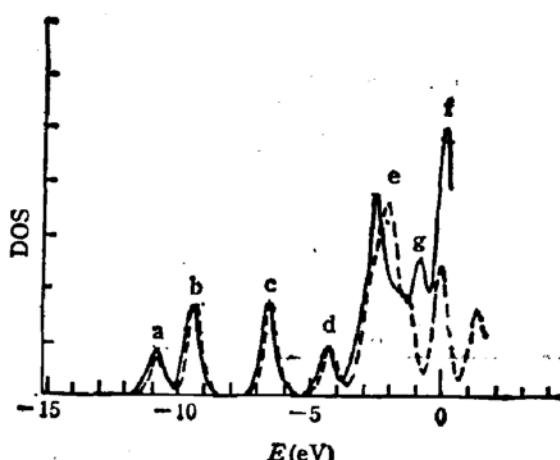
图 3 EHT 方法计算三度位吸附稳定位形状态密度  
(以费米能级作为能量零点)图 4 DVM 方法计算三度位吸附稳定位形状态密度  
(以费米能级作为能量零点)

图 3 和图 4 分别是 EHT 和 DVM 两种计算方法给出的三度位最稳定吸附位形的状态密度, 图中的虚线是清洁 Si 表面的状态密度。此处已将分立的能级用高斯函数展宽, 展宽系数为 0.25。

从图 3 可知, 原来处于费米能级以下 3.7 eV 的 Si 的  $3p$  轨道贡献的 c 峰降低到 -4.3 eV

处,而在 $-2.8\text{eV}$ 的g峰亦向下移动了 $0.3\text{eV}$ ,它与费米能级之间又出现了一个新的f峰。从波函数系数的分析中可知,f峰主要为原子的5d和4f轨道的贡献,而c峰和g峰中也含有少量的5d和4f轨道的贡献。在费米能级处的h峰是一个半充满的能级,主要由4f轨道上的电子占据着。Ce的6s态只有极少成份处于费米能级以下的状态,大部分处于空态,这与6s电荷基本上全部转移到其它轨道的结论一致。处于价带底的四个峰a、b、c、d,在吸附前后基本不变,主要是Si的3s轨道的贡献,说明了Ce原子基本上不与Si的3s轨道发生作用,而与Si的3p轨道发生作用使Ce原子的4f和5d轨道能量降低,得到少量电子。同时,Si的3p轨道能量也降低,Si原子亦得电子。以上结果和DVM的计算基本一致。

#### 四、结 论

EHT方法虽然是一种比较简单的半经验方法,但它已在研究较轻元素在半导体Si、Ge、GaAs等材料的表面吸附问题中得到了与实验相符的结论<sup>[12]</sup>。本文在考虑了双 $\zeta$ -Slater型原子轨道波函数、两体排斥能的修正、离子吸引能和共价电子排斥能的引入诸多因素后,将该方法应用于含稀土元素这类复杂的原子体系,得到了合理的结论。

感谢张开明教授对本文工作的指导,同时感谢复旦大学计算中心提供的良好的上机条件。

#### 参 考 文 献

- [1] G. Rossi, *Surface Science Reports*, **7**, 1(1987).
- [2] A. Franciosi, P. Perfetti, A. D. Katnani, J. H. Weaver and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B**, **29**, 5611(1984); *Solid State Communications*, **47**, 427(1983).
- [3] A. Fildt and H. P. Myers, *Phys. Rev.*, **B**, **33**, 1424(1986).
- [4] M. Giori, J. J. Joyce, S. A. Chambers, D. G. O'Neill, M. del Giudice and J. H. Weaver, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2331(1984); *Phys. Rev.*, **B**, **30**, 7370(1984).
- [5] A. Fujimori, M. Giori, J. J. Joyce and J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B**, **36**, 1075(1987).
- [6] M. G. Mason, S-T. Lee, G. Apai, R. F. Davis, D. A. Shirley, A. Franciosi and J. H. Weaver, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 730(1987).
- [7] M. R. Norman, D. D. Koelling, A. J. Freeman, H. J. F. Jasen, B. I. Min, T. Oguchi and Ling Ye, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1673(1984).
- [8] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1300(1967).
- [9] Alfred B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2477(1974).
- [10] 叶令、谢希德,《物理学报》,30,1593(1988)
- [11] 张开明、叶令,《物理学报》,29,686(1980).
- [12] 张开明、叶令,《物理学报》,29,1596(1980); 徐永年博士论文,复旦大学(1984); 唐少平博士论文,复旦大学(1988)。

## An Extended Huckel Study of Ce/Si(111) Chemisorption

Wang Lei and Ye Ling

(Department of Physics, Fudan University)

### Abstract

Semiempirical EHT method is used in studying the chemisorption of rare earth Ce on Si(111). Cluster models are used to simulate two possible sites—the top site and the three-fold site. The latter is found to be more stable than the former. The optimized vertical distance between Ce and the surface is obtained as 4.0 a.u. on the three-fold hollow site, which agrees very well with the result of the first principle DVM calculation. The energy shift of valence levels and the charge transfer are also in good agreement with the results of DVM. This provides a simple and flexible method to study the problem.

**KEY WORDS:** Ce, Si(111), Surface chemisorption, Rare earth element.