

用总能量密度泛函集团方法研究 I/Si(111) 及 I/Ge(111) 表面吸附

叶 令 张 开 明

(复旦大学物理系)

1986 年 1 月 25 日收到

提 要

本文中用自洽总能量密度泛函集团方法研究了 VII 族的 I 在 Si(111) 和 Ge(111) 表面的吸附。分别采用了两种集团模型来模拟顶位和三度位构型。用总能量极小原理确定了吸附的最佳构型和吸附能量,得到顶位比三度位吸附更为稳定的结果,与 SEXAFS 实验结果一致。本文还计算了 VII 族元素 F, Cl, Br, I 在 Si(111) 顶位吸附的状态密度,讨论了这系列 DOS 的变化情况,并与实验或其他理论结果进行了比较。最后还讨论了半经验 EHT 方法的适用性及限制。

表面吸附的研究之所以会吸引物理学家的兴趣是因为它涉及一些基础的物理问题,同时又为新技术应用开辟了新的可能性。随着实验手段的不断发展,已经可以用各种高精度的方法来研究固体的特性,包括表面及表面吸附行为。实验上的进展也在向理论工作者提出新课题,看是否能用较精确的方法处理表面的静态电子结构及其它表面行为,以期与比较精确的实验结果作比较,并预言实验上尚未观察到的行为,以逐步达到对表面微观结构的物理认识。

本工作试图用集团模型来模拟表面及表面吸附问题。从第一性原理出发,作自洽的密度泛函计算,讨论一系列吸附位型,按总能量极小原理确定其稳定的吸附位置、吸附能量、电荷转移及分布等情况,并与 SEXAFS (surface extended X-ray absorption fine structure) 的结果进行了比较。

系列地计算了 VII 族元素 F, Cl, Br, I 在 Si(111) 顶位上吸附的状态密度。讨论了其吸附峰逐渐变化的情况,并和实验或其他理论结果作了比较。

最后讨论了以前半经验 EHT 方法的计算结果,分析了这种半经验方法的适用性和局限性。

一、理论方法

本文采用的是定域密度泛函 (LDF) 集团近似^[1]方法,计算则采用离散变分 (DVM) 的数值方法。LDF 理论导致如下的单电子方程:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{coul}} + V_{\text{ex-corr}}\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i. \quad (1)$$

上式以 au 为单位,等式左端括号中的三项分别为: 1) 电子的动能项; 2) 电子-电子、电子-核以及核-核之间的标准静电库仑势; 3) 交换关联势,这里采用的是 von Barth-Hedin 势. 集团的波函数展开如下:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij}\varphi_j, \quad (2)$$

式中的 φ_j 为中心位于各个原子上的数值型原子波函数的对称化线性组合. 根据线性变分理论,可得标准的久期方程,其中矩阵元均由离散点上的数值来描述,即作为一个带权重的求和给出:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \sum_k W(\mathbf{r}_k)\varphi_i^*(\mathbf{r}_k)\hat{H}\varphi_j(\mathbf{r}_k), \\ S_{ij} &= \sum_k W(\mathbf{r}_k)\varphi_i^*(\mathbf{r}_k)\varphi_j(\mathbf{r}_k). \end{aligned} \quad (3)$$

从久期方程求得本征值和本征矢后,再由本征矢重新定出空间电荷分布

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n f_i \cdot |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4)$$

式中 f_i 为该态上的电荷填布数. 由 $\rho(\mathbf{r})$ 又可以求出各项势能,作下一个循环的计算,直至收敛. 结合能由下式给出:

$$E_b = -(E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{ref}}), \quad (5)$$

式中

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \sum_{\sigma} \left\{ \sum_i f_{i\sigma}\varepsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})\rho_{\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. \cdot [V_{\text{xc},\sigma}(\mathbf{r}) - E_{\text{xc},\sigma}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \frac{Z_{\mu}Z_{\nu}}{r_{\mu\nu}} \end{aligned} \quad (6)$$

$E_{\text{tot}}^{\text{ref}}$ 为组成集团的原子为自由原子时的能量之和. 在 (6) 式中, $V_{\text{xc},\sigma}$ 为交换关联势, $E_{\text{xc},\sigma}$ 为相应的交换关联能,足标 σ 表示自旋.

由集团模型求得的能量本征值是有限个分立能级,集团的总态密度为

$$\text{DOS}(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i). \quad (7)$$

将 δ 函数用 Gauss 增宽函数代替,得到

$$\text{DOS}(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \sum_i \exp[-(E - \varepsilon_i)^2/2\sigma^2]. \quad (8)$$

本文中作态密度图时选用增宽参数 $\sigma = 0.25\text{eV}$.

二、I 在 Si(111) 和 Ge(111) 面上的吸附

SEXAFS 实验研究了 I 在 Si(111) 和 Ge(111) 面上吸附的构型^[2], 对两种表面都得到吸附在顶位的结论. 但是作者之一用半经验的电荷自洽的 EHT 方法^[6]却得到 I 在 Si(111) 和 Ge(111) 面上吸附在三度开位较顶点稳定的结论,与 SEXAFS 结果不一致.

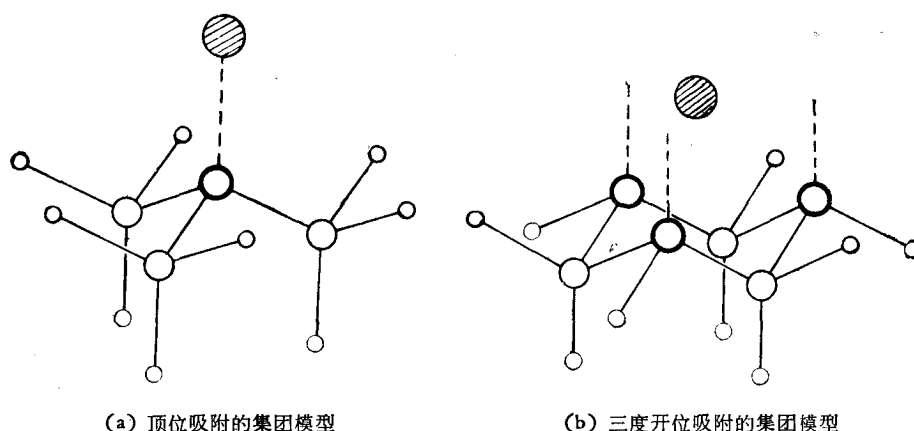


图 1

大圆圈表示 Si (或 Ge) 原子; 小圆圈表示用来饱和边界效应的氢原子; 划斜线的圆圈表示被吸附的 I 原子; 粗线圆圈表示表面层的原子

因此在本文中我们先用第一性原理的方法重新研究了 I 的吸附构型问题。

对 Si(111) 和 Ge(111) 面各讨论了两种模型, 即顶位及三度开位模型(见图 1)^[3,6]。

集团波函数展开中考虑各个原子的价轨道。芯态电子仅在计算势能和结合能时加以考虑, 但不参加自洽计算, 称为芯态冻结近似。对 I 吸附, 我们分别考虑了 I 的 4d 轨道冻结和不冻结两种情况, 发现 I 的满壳层 d 电子是否参与自洽计算对我们所需的结果影响很小, 其位能曲线极小值的位置(即平衡位置)几乎不变(差值小于 0.05au), 结合能变化小于 1%, 电荷转移的变化也小于 1%, 故为了减少运算量起见, 下面对于满壳层的 d 电子, 都将之作为芯态来处理, 进行冻结。在平衡位置附近, 芯态冻结近似是完全合理的。

分别计算了 I/Si(111) 集团的结合能和清洁 Si(111) 面的结合能, 两者之差就是 I 在 Si 表面上的吸附能。LEED 实验^[4]表明 Si(111)7 × 7 和 Ge(111)2 × 8 表面在吸附了 I 原子后恢复 1 × 1 结构。所以我们讨论吸附时不考虑表面的再构和弛豫。计算结果得到的 I/Si(111) 和 I/Ge(111) 顶位和三度开位的吸附能和吸附位置分别列于表 1 中。结果表明 I 在这两种材料的两个构型上均能被吸附, 但顶位更加稳定, 其吸附能比三度开位的要低 1eV 左右。吸附后, I 上的电荷数变化很小。在 Si 顶位上, I 得 0.12e⁻, 三度位时 I 上几乎没有得失电子; 在 Ge 顶位上 I 得 0.04e⁻, 三度位上也几乎没有变化。边界饱和用的氢原子在自洽计算后, 保持 (1.0 ± 0.05)e⁻, 保证了模型的合理性。

表 1 I 在 Si 和 Ge 表面上的吸附能和吸附距离

	顶 位		三 度 位	
	吸附能 (eV)	吸附距离 (Å)	吸附能 (eV)	吸附距离 (Å)
I/Si(111)	3.57	2.65	2.37	2.22
I/Ge(111)	3.16	2.54	2.26	1.91

这些结果和 Citrin 等人^[2]的 SEXAFS 结果基本相符。他们也得到顶位是稳定吸附位的结论。他们估计的吸附距离分别为: I/Si(111) 是 2.44 ± 0.03 Å, I/Ge(111) 是

$2.50 \pm 0.04 \text{ \AA}$.

除了计算吸附能与吸附位以外,我们还讨论了能级分布,采用Gauss 增宽方法后,得到

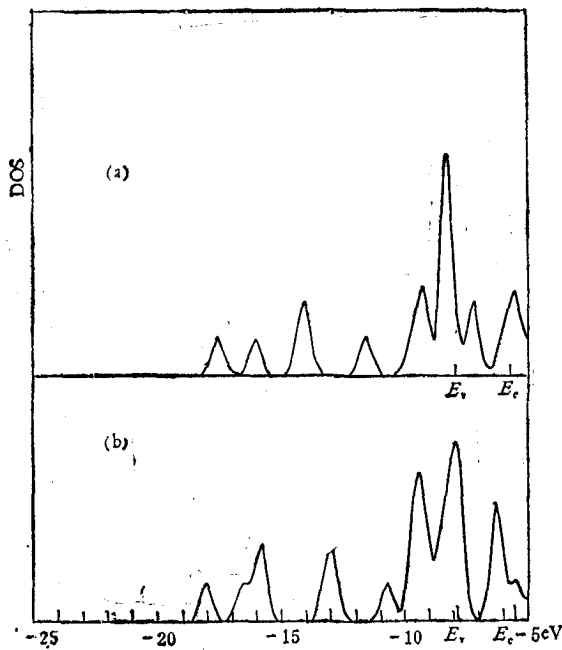


图2 I 在 Si(111) 面吸附的态密度
(a) 顶位吸附; (b) 三度开位吸附

相应的态密度,参见图2和图3. 比较 I 在 Si(111) 和 Ge(111) 上的 DOS 图, 可见两者虽然都是顶位吸附, 但电子结构有所不同. I/Si(111) 顶位的 DOS (图2(a))中,在能隙中央有一个定域态, 分析该态的波函数得知, 它主要是 I 的 P_{xy} 轨道的贡献, 在这里是一个占有态, 原价带顶处的峰则主要是 Si 的贡献. I/Ge(111) 顶位的 DOS 则不同. 禁带中没有定域态(图3(a)). I 峰和价带顶非常接近, I 的能级在价带顶之上 0.06 eV 处. 价带顶附近, I, Ge 之间的杂化也较强. 从计算结果比较得知, Ge 清洁表面价带顶能量 (-7.57eV) 和 I 原子的 5p 电子能级的能量 (-7.35eV) 较接近, 而 Si 的清洁表面价带顶能量 (-7.91eV) 则与之相差较远, 故 I/Ge(111) 顶位吸附的 DOS 和 I/Si(111)

的不同,前者相互耦合较强. 到目前为止,还没有见到实验上报道这一差别. 三度开位的

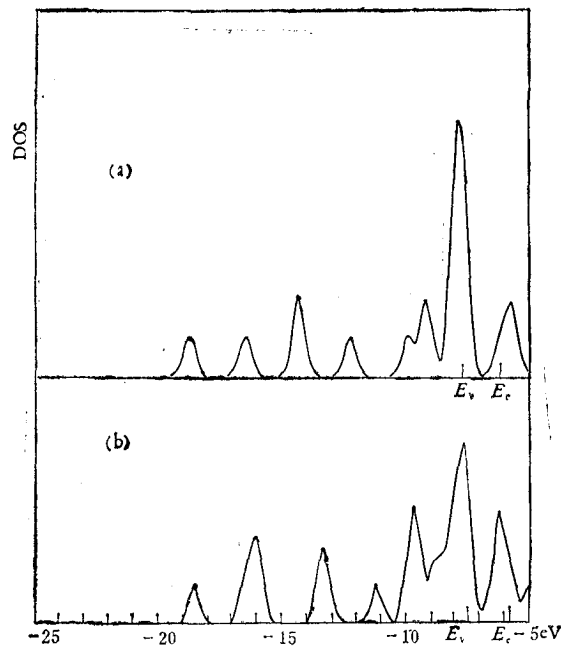


图3 I 在 Ge(111) 面吸附的态密度 (a) 顶位吸附; (b) 三度开位吸附

吸附虽没有顶位稳定,但也有 2eV 左右的吸附能,它们的 DOS 显然和顶位的不同. 对 Si, 禁带中的 I 峰偏向导带底, 且呈半满态;对 Ge, I 的吸附态完全成为价带中的共振态, 而将 Ge 的表面态推入禁带中近导带底处,也是半满态. 参见图 2(b) 和 3(b).

三、VII 族元素在 Si(111) 面上的吸附

半经验的 EHT 方法对 F, Cl, Br 在 Si(111) 面吸附的研究结果与实验是一致的^[3,5,6], 都得到吸附在顶位的结论. 因此本文不再重新计算位能曲线,求最佳吸附位置,只是计算了吸附的状态密度,目的在于研究同族元素吸附电子结构的变化趋势.

表 2

原子能级能量 (eV)	F	Cl	Br	I
s 价轨道	-29.9	-20.7	-19.6	-16.3
p 价轨道	-11.4	-8.70	-8.16	-7.35

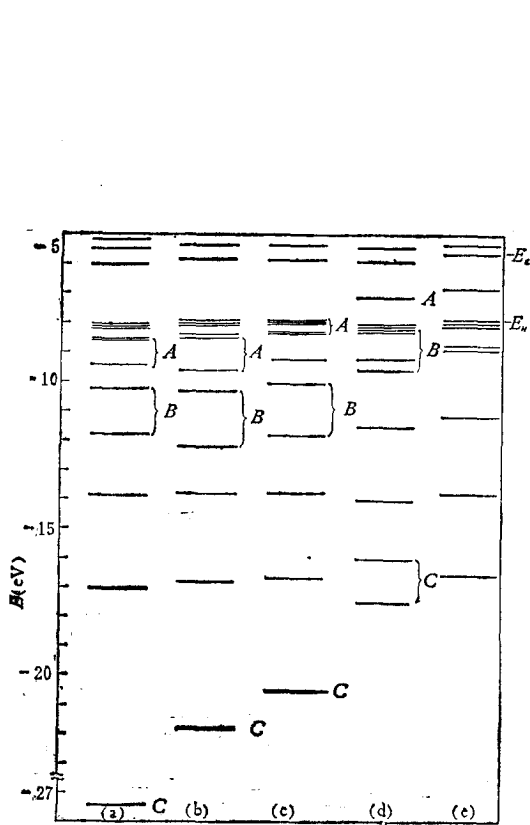


图 4 VII 族元素在 Si(111) 表面顶位吸附的能级 (a) F/Si(111); (b) Cl/Si(111); (c) Br/Si(111); (d) I/Si(111); (e) 理想清洁 Si(111) 表面的能级

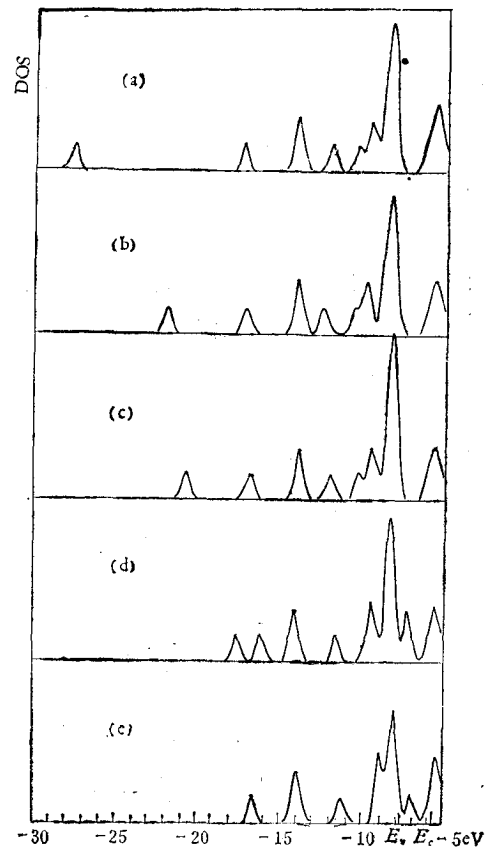


图 5 VII 族元素在 Si(111) 表面顶位吸附的态密度 (a) F/Si(111); (b) Cl/Si(111); (c) Br/Si(111); (d) I/Si(111); (e) 理想清洁 Si(111) 表面的态密度

首先,自洽计算了 F, Cl, Br, I 四个原子的能级,其 s 轨道和 p 轨道价电子的能级由低逐渐升高(见表 2)。这一趋势也必然会反映在吸附表面的态密度中。图 4 中列出这四种 VII 族元素在 Si(111) 面上顶位吸附的能级,并同时列出理想 Si(111) 清洁表面的能级,以供比较。图 4 中的能级 C 是吸附原子的 s 态,它随吸附原子序数的增加而逐渐上升,到 I/Si(111) 情况,它和 Si 的 s 态有较强的耦合,成为两个 I, Si 杂化的 s 态。B 括号联接的两个能级中含有吸附原子的 p_x 成份。A 括号联接的两个能级主要是吸附原子的 p_{xy} 成分。对于 F 和 Cl 的情况,它们的 p_x 和 p_{xy} 成份都是落在 Si 价带中的态;对 Br 吸附,则有一个 Br 的 p_{xy} 能级已到了价带顶的最上面;到了 I 吸附,完全定域的一个 I 的 p_{xy} 峰已经移到了 Si 的禁带之中。此外,对于这四种吸附,原来 Si(111) 面在禁带中的悬挂键态都消失。图 5 给出相应的状态密度。虽然,除了 Cl 吸附以外,对 DOS 图还没有实验数据可以对比,但这种变化的趋势还是合理的。Cl 吸附的结果和实验^[4,7,8]及其他理论计算结果^[4,9,10]相符甚好。

四、讨 论

关于 VII 族元素 F, Cl, Br, I 在 Si(111) 面吸附位置问题至此已明确,即顶位与三度开位都是可能的吸附位置,但从能量角度来看,顶位吸附比三度开位吸附更为稳定,因此也更为可能。关于这个问题实验和理论已基本取得了一致的意见。

半经验的 EHT 方法关于 F, Cl, Br 吸附在 Si(111) 面的计算结果与实验或其他精确计算结果符合是较好的。F 吸附的结果^[5]与 Seel 等人^[11]的从头计算结果一致;Cl 吸附计算^[5]与实验^[4,7]及自洽赝势计算^[4,9]结果一致;Br 的吸附计算^[6]与 X 射线驻波分析结果^[12]一致。关于 I 吸附的计算^[6],虽然也得到两种吸附位置都可能的结果,但顶位吸附的结合能却高于三度开位吸附,与 SEXAFS 的结果^[2]不一致。本文的计算弥补了这个缺陷,使得 I 吸附在 Si(111) 面的结果与实验结果一致。

本文使用的 DVM 方法是第一性原理的计算,而电荷自洽的 EHT 方法则是半经验的,参数的选择有一定的任意性,在一定的程度上会影响计算结果的准确性。但是这两种方法的计算工作量相差很悬殊,在我国的计算条件下,大量使用精确的第一性原理方法还有一定的困难,而用半经验的 EHT 方法却可大量筛选不同的构型,为精确计算提供一定的信息。这一点还是很重要的。从 VII 族元素吸附计算来看,以及从我们对其他一系列表面吸附的计算来看,只要参数选择恰当,电荷自洽的 EHT 方法仍然可以提供有用的信息,可以得出与实验一致的结论。

本文是在谢希德教授指导下进行的,谨此表示感谢。作者之一对美国西北大学 A. J. Freeman 教授和 D. E. Ellis 教授在理论方法上的指教并提供了程序表示感谢。工作中还和徐永年博士进行了有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2132.
- [2] P. H. Citrip, P. Eisenberger and J. E. Rowe, *Phys. Rev. Lett.*, **48**(1982), 802.

- [3] 张开明、叶令, 物理学报, **29**(1980), 1596.
[4] M. Schlüter, J. E. Rowe, G. Margaritondo, K. M. Ho and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 1632.
[5] 唐少平、张开明、谢希德, 半导体学报, 待发表.
[6] 徐永年、张开明, 物理学报, **33**(1984), 1619.
[7] J. E. Rowe, G. Margaritondo and S. B. Christman, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 1581.
[8] Michael Schlüter, *Festkörperprobleme*, **18**(1978), 155.
[9] M. Schlüter and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 716.
[10] M. Tsukada and T. Hoshino, *Inter. J. Quan. Chem.*, **15**(1981), 445.
[11] M. Seel and P. S. Bagus, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 2023.
[12] P. Funke and G. Materlik, *Solid State Commun.*, **54**(11), (1985), 921; B. N. Dev, V. Aristov, N. Hertel, T. Thundat and W. M. Gibson, *Sur. Science*, **163** (2/3) (1985), 457.

A TOTAL ENERGY LDF-DVM STUDY ON THE CHEMISORPTION OF IODINE ON Si AND Ge(111) SURFACES

YE LING ZHANG KAI-MING

(Modern Physics Institute, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

As self-consistent LDF-DVM method is used to study the chemisorption of I/Si(111) and I/Ge(111). Two cluster models are adopted to simulate the top site and 3-fold site respectively. The optimum geometry is determined by minimizing the total energy. Chemisorption of iodine on top site is found to be more stable than that on 3-fold site. The results are in good agreement with the of SEXAFS. A series of DOS are calculated for the chemisorption of column VII elements F, Cl, Br, I on the top site of Si(111) surface. The results are analysed and compared with experiments and other theories. In addition, the applicability and limitations of semi-empirical method EHT are discussed.