

稀土元素在硅表面的化学吸附*

叶 令 谢希德

(复旦大学物理系)

1987 年 12 月 29 日收到

本文对几种稀土元素(铈、钐、镱)在硅表面的化学吸附进行了理论计算,用定域密度泛函-离散变分方法(LDF-DVM)对顶位和三度开位两种集团模型进行了自治计算,包括总结合能的计算,给出了吸附位能曲线,从而确定出最佳吸附构型和位置. 讨论了电荷转移情况、吸附能的大小等,与一些实验结果进行了比较. 并给出了三种元素在硅表面稳定吸附时的态密度图,分析讨论了其电子结构的差异和特点.

一、引 言

80 年代初期,稀土元素在 IV 族半导体及砷化镓表面的吸附、淀积覆盖层、稀土-半导体界面等方面的研究开始吸引着人们越来越大的兴趣. 从生长和形成化合物的角度来看,稀土的硅化物、锗化物不同于过渡金属或贵金属的化合物. 由于其未满 f 壳层的存在及贡献,它形成了一类新的体系. 研究这一类界面或结的电学特性对于微电子学或太阳能电池的设计、应用方面都有一定的实用价值. 当然,理论上对含 f 电子体系的电子结构的研究也一直是一个感兴趣的问题.

实验上主要研究了如何生长良好的覆盖层,并用同步辐射加速器光发射谱、角分辨俄歇谱、低能电子衍射等精密的能谱测量方法来研究它的电子结构,以及这一结构随着覆盖度增加的变化情况,还有化学键的形成和反应等问题. 1983 年以来有一些这方面的报道^[1]. Rossi^[2] 则首次对这个系列的研究进行了综述评论,但主要是实验方面的综述,理论上的报道还不多.

本文主要研究稀土的 4f 电子和硅的 sp 电子相互作用的性质. 处理在形成金-半界面或稀土硅化物之前的初级阶段,即在硅表面形成化学吸附后,电子的行为: 电荷转移情况、稳定的吸附构型、吸附后的电子组态、态密度分布等等.

稀土原子的 4f 壳层是处于一个类氙原子(氙: $1s^2, 2s2p^8, 3s3p3d^{18}, 4s4p4d^{18}, 5s5p^8$) 的芯态中,外面被 5s5p 满壳层所屏蔽,再外面还有 5d6s 电子层. 稀土原子的价电子组态为 $4f^n5d^0$ 或 $16s^2$, 其中只有镧、铈、钐和镱有一个 5d 电子,其余均为 $5d^0$. 而 4f 壳层的半径比原子半径小很多(见图 1),因而稀土金属中,不同格位上原子的 4f 轨道间的直接交迭通常是小的,其 f 带常呈现为一个狭带. 但稀土元素和无 f 电子元素构成化合物时,其 4f 轨道和其他元素,如硅的 sp 轨道会耦合、杂化而拓宽了它的能带;尽管在原子中

* 国家自然科学基金资助的课题.

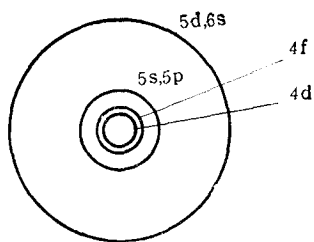


图1 稀土原子价轨道半径示意图

4f 像是一个处于芯态的能级,却不能像原先那样用“冻结”芯态的方法来处理它。

我们选取了三个特点不同的稀土元素,铈($4f^1 5d^1 6s^2$),钐($4f^6 5d^0 6s^2$)及镱($4f^{14} 5d^0 6s^2$),来研究它们在硅表面的化学吸附。

二、模型与方法

采用了两种集团模型来模拟 Si(111) 面及稀土元素在它上面的吸附。硅原子集团向体内的边界由氢原子来饱和,以保持集团的电荷不向边界流失;(111)面上的悬挂键不用饱和。吸附一个稀土原子时,较为常见的吸附位置可能是在表面硅原子的正上方,称之为顶位吸附,用一个 XSi_6H_9 集团来模拟^[3];也可能被吸附在表面三个硅原子三角形重心的正上方,称为三度开位,用一个 XSi_6H_9 集团来模拟^[3],其中 X 指稀土原子。这两个集团虽小,但包括了 X 被吸附后,最近邻和次近邻的所有硅原子,在不考虑被吸附的稀土原子之间的相互作用时,对研究 X 和衬底间的相互作用,还是较好的模型,曾用此研究过其他一些吸附问题^[4],取得过与实验符合较好的结果。

所用的方法是自洽定域密度泛函(LDF)计算^[3]。这是一个考虑全电势(即对势场不作 Murfin-Tin 近似)的第一性原理方法,包括总结合能的计算。其中交换关联势采用了 Hedin 和 Lundqvist 势。LDF 理论导致如下的单电子方程(单位为 a. u.):

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

整个求解过程采用了离散变分方法(DVM)。包括 LCAO 基函数,用的也是中性原子自洽数值基。每次自洽后的电荷分布采用了有效电荷密度展式方法(SCM)^[5]以代替以往用的 Mlliken 分布方法(SCC)^[6]来进行计算。对于 LDF-DVM 方法,因为在以前的文章中已有过叙述,故这里从简。

由于计算中加入了原子的 f 轨道,自洽收敛的问题比无 f 轨道的情况要困难一些。为了处理这一问题,对 Ce/Si(111) 我们曾尝试在基函数的选取中,对原子势加一个势阱。用这样的基可以改善收敛性,但在结合能的计算中带入了势阱的影响,扣除这一影响时要作一估算,这会使所得的结合能偏小,且电荷转移误差也较大^[6]。本文中,我们不用在原子基函数中加入势阱的办法,仍用通常的孤立原子势的自洽原子数值基,进行对称化线性组合后作为我们的基函数。为了改善收敛问题,在集团的自洽计算中,加上一点“温度”,

即每次自洽求得本征值后,在能级上填布电荷时,不用零温下阶梯函数的形式,避免在费密能级处,相隔很近($\Delta\varepsilon_F$)的两个能级上填布数有由2到0的突变,这种突变常会在自洽计算中带来振荡行为,难于收敛。我们用一个有限但很低($kT \ll \varepsilon_F$)温度下的费密分布

$$f_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/kT} + 1} \times 2$$

作为 ε_i 能级上的填布数。取 $kT \approx 2\Delta\varepsilon_F$, $\Delta\varepsilon_F$ 为费密能级处的能级间隔。实际计算表明,这只改变费密能级附近的填布数,对结合能的影响很小(低于0.005eV),收敛性却可以大大改善。对于含f或d轨道的金属性化合物的电子态自洽计算,这也是一个行之有效的方法。

三、吸附构型

用稀土原子和硅原子的原子半径之和为吸附键长的估算值,在这一估算值的附近改变吸附位置,求出不同吸附位置下体系的总结合能。这样得到的位能曲线(结合能和吸附位置 z 坐标的关系)如果有极小值,它就对应着这种构型下最佳的吸附位置。为了比较,计算了理想清洁表面集团 Si_6H_9 (及 Si_6H_9)。吸附了稀土元素X后,集团 XSi_6H_9 (及 XSi_6H_9)的结合能和相应的清洁表面集团的结合能之差便是所要求的吸附能。由于吸附了其他原子后,硅表面原子的弛豫常减小或恢复到正常格位,所以这里没有考虑弛豫,采

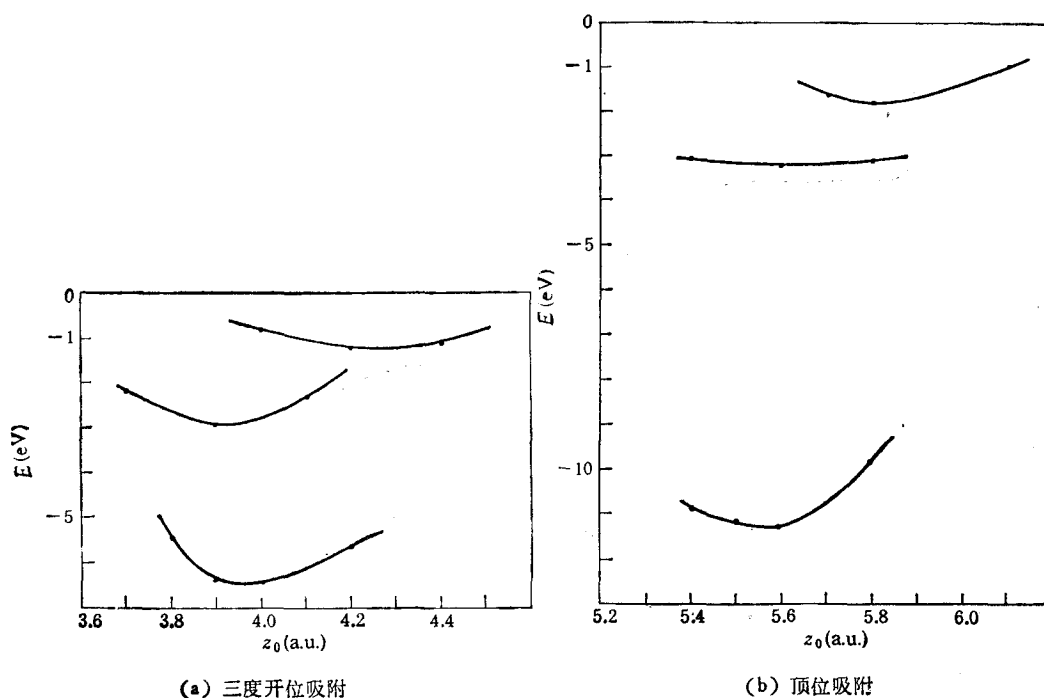


图2 平衡位置附近的位能曲线
曲线由上至下分别对应 Yb/Si(111), Sm/Si(111) 和 Ce/Si(111)

表 1 稀土元素在 Si(111) 面上的吸附位置和吸附能

稀土元素	顶 位		三度开位	
	吸附位置 z_0 (Å)	吸附能 (eV)	吸附位置 z_0 (Å)	吸附能 (eV)
铈	3.0	-5.15	2.1	-9.75
钐	3.0	-3.29	2.1	-6.23
镱	3.1	-1.93	2.2	-4.53

表 2 三度开位上吸附的稀土原子的电子组态

稀土元素	中性原子价电子组态	被吸附原子的组态	失电子数 (e^-)	与硅的 Pauli 电负性差 ^[2]
铈	$4f^1 5d^1 6s^2$ (4)	$4f^{1.75} 5d^{1.25} 6s^{0.1}$ (2.8)	1.2	-0.78
钐	$4f^6 5d^0 6s^2$ (8)	$4f^{6.05} 5d^{0.95} 6s^{0.7}$ (7.5)	0.5	-0.73
镱	$4f^{14} 5d^0 6s^2$ (16)	$4f^{14.05} 5d^{0.95} 6s^{0.6}$ (15.0)	1.0	-0.80

用了理想表面。

计算结果表明三种元素(铈、钐和镱)在 Si(111) 面的顶位和三度开位上位能曲线都有极小值,都可以被吸附。图 2 中给出了平衡位置附近的位能曲线关系。它们的吸附位置和吸附能的数值列于表 1。可以看出,在这三种情况里,三度开位吸附都比顶位吸附更稳定,和简单金属,如铝等,在 Si(111) 面的吸附情况相同。三度开位吸附中,以铈最为稳定,镱的吸附能最小。

对镱的实验结果也认为^[7]三度开位的可能性最大,测得它离开硅表面的垂直距离为 1.9 ± 0.3 Å,对应镱—硅的键长为 2.9 ± 0.4 Å,这和我们的结果 ($z_0 = 2.2$ Å, $l = 3.1$ Å)相符甚好。对于,铈和钐,我们没有看到实验数据,但计算所得的键长比原子半径之和稍小一些(约 4—5%),这一结果还是合理的。铈—硅和钐—钐的原子半径和为 3.13 Å,我们计算得到的键长为 3.0 Å。顶位情况下也得到同样的结果。这也说明用这样的集团来计算吸附构型是可以得到与实验相符较好的结果的。

形成稳定的吸附构型时,稀土原子和衬底硅原子之间会有电荷转移。由于电负性有较大的差异,吸附后电荷由稀土原子向硅转移。这将引起硅的 3p 能量移动,从下一节态密度图的比较中可以看到这一移动。我们把计算三度开位所得到的吸附后稀土原子价轨道上的电荷填布数列于表 2,以资比较。

从表 2 可以看到,除铈外,稀土元素的 4f 轨道上的电荷填布数在吸附前后几乎没有变化。因而以前,在许多情况下,人们常基于以下思想来处理稀土元素: 认为其 4f 轨道深在芯内,它的轨道半径差不多是原子半径的 $1/5$ — $1/4$,外面又有 5s5p 满壳层的屏蔽,加上有 5d6s 价轨道,所以可以把 4f 电子当作是芯态电子一样“冻结”起来,在导电电子中不计入 4f 电子。实际却并非如此。尽管钐和镱的 5d6s 价组态相同,和硅衬底结合时,情况却很不一样,吸附的稳定性不同,电荷转移也不同。从下一节的态密度分析可以清楚地看到,虽然 4f 上的电荷填布数可以不变(铈例外),但 4f 轨道会和硅的 3p 轨道杂化而展宽,可以有较大的耦合,和芯态冻结的概念是不相容的。4f 电子在结合中起着重要的作用。

四、态密度的分析

集团计算的结果得到有限个分立的能级 ε_i , 集团的总态密度为

$$\text{TDOS}(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i).$$

将 δ 函数用高斯增宽函数来代替, 得到

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

σ 为增宽参数, 这里取为 $\sigma = 0.25\text{eV}$. 对三度开位吸附, 所得的能态密度, 示于图 3 至图 5 中. 图中的虚线表示理想清洁 Si(111) 三度开位集团的态密度, 由波函数的分析知, 它在价带下部的四个小峰 A—D, 主要是由硅的 3s 成份构成; 虚线 E 峰是硅的 3p 峰; 在费密能级附近的虚线 F 峰则是表面悬挂键的峰, 由表面硅原子的 p_z 所贡献.

吸附了稀土原子后, 硅的 3s 峰 A—D 的位置几乎不变, 基本上保持着硅自身的特点, 但 3p 波和稀土的价轨道之间却有着各不相同的杂化、展宽和能级移动.

铈的 4f 电子定域性弱, 形成铈金属或是和其他元素形成化合物时, 它的 f 峰常落在费密能级附近, 呈现巡游性. 由图 3 中看到费密能量处有一个未饱和的峰, 它的主要贡献来自 d-f 杂化, 并有硅的 p_z 成份. 铈和衬底硅结合使硅在 -2.2eV 处的 3p 峰向下移动了 0.4eV , 同时杂化进了铈的 d-f 成份. 硅的表面悬挂键峰则向下移动了 0.7eV , 成为图 3 中的 F 峰. 费密能级附近的 d-f 峰显示出较强的金属性, 而 6s 轨道的贡献则分到较高的空态中. 铈和硅的杂化较强, 结合能因而也较大.

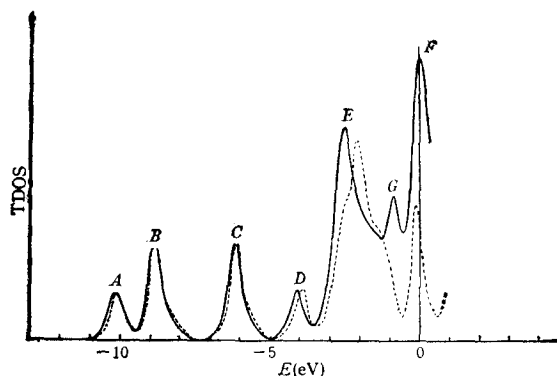


图 3 Ce/Si(111) 三度开位吸附的总态密度

Sm/Si(111) 在费密能级处的波函数主要是钐的 d 分量的贡献, 与硅的 3p 分量的耦合. 该能级上、下两侧的能级则是由钐的 4f 分量和硅的 3p 分量构成. 由能级和波函数的分析得知, 硅的表面 p_z 峰向下移动了 0.4eV , 而硅的 3p 主峰只是有所杂化增强, 峰的位置移动很小, 它是向上移动了约 0.1eV . 实验上测得^[2], Sm/Si(111) 在覆盖度低时 ($2-3\text{\AA}$), 硅的芯态 2p 移动很小. $3\text{\AA}$ 以上, 形成反应层以后才有较大的移动. 由图 4 可见, 尽管钐的 4f 填布数几乎没有变化(表 2), 但实际与硅的耦合明显, 参与结合, 也

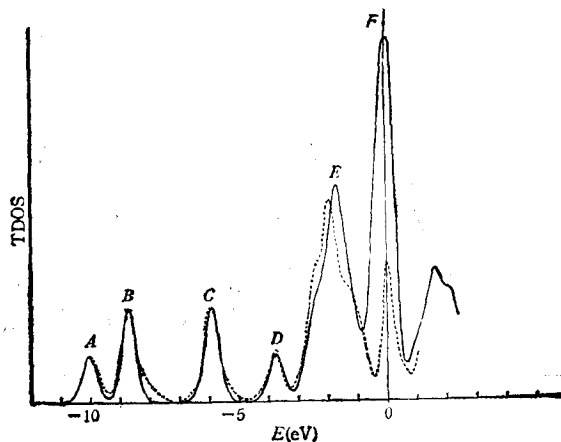


图4 Sm/Si(111) 三度开位吸附的总态密度

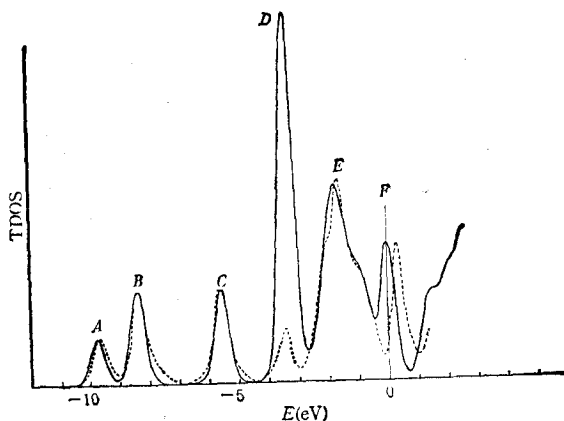


图5 Yb/Si(111) 三度开位吸附的总态密度 虚线表示清洁三度开位的总态密度

使自身的 f 带展宽。价带下部的三个硅的 $3s$ 峰 $A-C$ 中也杂化进了钐的 $5d$ 分量, D 峰中则耦合有钐的 $6s$ 成分。

镱和钐虽然原子的最外层组态相同 ($5d^0 6s^2$), 但吸附在硅上的态密度分布却很不一样(图5)。图5中在 -3.4eV 处有一个很尖锐的峰, 对应于镱的 $4f$ 峰, 在能量上与原来硅的 $3sD$ 峰共振。但 $4f$ 峰的色散展宽很小, 这是和镱原子的 $4f$ 轨道属满壳层有关。它的 $4f$ 原子能级较稳定、定域性较强, 和硅衬底之间几乎没有什么杂化。 E 峰和 F 峰主要是镱的 $5d$, $6s$ 和硅的 $3p$ 之间的杂化。硅的 $3p$ 主峰几乎没有移动, 表面悬挂键峰也只下移了约 0.3eV , 仍是费密能级处有主要贡献的成分。费密能级上的另一部分贡献来自镱的 $5d$ 分量。所以镱和钐的 $4f$ 电子呈现完全不同的行为, 前者仍有较强的局域性。镱在 $\text{Si}(111)$ 面的吸附能也最小。实验上甚至测得^[2], 覆盖度很低时观察不到它的 LEED 斑点, 可能是无序成分较多所致, 也说明吸附能较小, 吸附的位能曲线(图2)较平坦。

本文虽然是基于定域密度泛函的第一性原理计算, 也考虑了交换关联效应, 进行了自治, 但模型较小, 只能研究简单吸附的性质, 还不能研究覆盖度增加后的情况和界面的特

性。这将是我们要下一步研究的工作。

工作过程中和张开明教授进行了有益的讨论,谨此表示谢意。

- [1] M. Grioni, J. Joyce, M. del Giudice, D. G. O'Neill and J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B30**(1980), 7370; A. Franciosi, J. H. Weaver, P. Perfetti, A. D. Katnani and G. Margaritondo, *Solid State Commun.*, **47**(1983), 427; A. Franciosi, P. Perfetti, A. D. Katnani, J. H. Weaver and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5611; A. Fujimori, M. Grioni, J. J. Joyce and J. H. Weaver, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 8291; I. Abbati, L. Braicovich, U. del Pennino, C. Carbone, J. Nogami, J. J. Yeh, I. Lindau, A. Iandelli, G. L. Olcese and A. Palenzona, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 4150.
- [2] G. Rossi, *Surf. Sci. Rep.*, **7**(1987), 1.
- [3] 叶令、张开明, *物理学报*, **36**(1987), 47.
- [4] 张开明、叶令, *物理学报*, **29**(1980), 1596; 张开明、叶令、徐永年, *物理学报*, **31**(1982), 220.
- [5] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887; B. Delley, D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 1949.
- [6] L. Ye and X. D. Xie, Sino-Japan Bilateral Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory, ed. by Xie Xide, (1986), p. 81.
- [7] G. Rossi, J. Nogami, I. Lindau, L. Braicovich, I. Abbati, U. del Pennino and S. Nannarone, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**(2)(1983), 781.

THE CHEMISORPTION OF RARE EARTH ELEMENT ON Si(111) SURFACE

YE LING XIE XI-DE

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The chemisorption of Ce, Sm and Yb on Si(111) surface are studied by calculation with local density formalism (LDF) and discrete variational method (DVM). Two different clusters are used to simulate the top site and 3-fold site. The calculation is carried out self-consistently and the binding energy of the cluster is obtained. Optimum geometry is determined by minimizing the total energy. Charge transfer between rare earth atom and the silicon substrate, the energy of chemisorption and the density of states are discussed and compared with experimental results available.