

# Cu 吸附 GaN(0001) 表面的第一性原理计算

孔利平 孙慧卿 曹东兴 郭志友

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广东 广州 510631)

**摘要** 采用基于密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似(GGA)的平面波超软赝势方法(PWP)分别对 GaN 和 Cu 吸附在 GaN(0001)2×2 表面 atop、H<sub>3</sub>、T<sub>4</sub> 不同位置的体系进行了几何结构优化,分别计算了 GaN 和 Cu 吸附 GaN 的两个体系的吸附能、能带结构和电子态密度。计算结果表明,在 Cu 吸附的 GaN(0001)表面体系中,相比于 Ga 和 N 原子的上面位置,孤立的 Cu 原子最优先吸附在 3 倍原子层下的面心位置。Cu 吸附的 GaN(0001)表面体系呈现出半金属性,并且呈 n 型导电特征,这表明了 Cu 作为 GaN 器件电极的可行性。

**关键词** 光学器件; GaN(0001)表面; Cu 吸附; 形成能; 电子结构

**中图分类号** O471.5; O472.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.s100117

## Understanding Cu Adsorption on GaN(0001) Surface Using First-Principles Calculations

Kong Liping Sun Huiqing Cao Dongxing Guo Zhiyou

(Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China)

**Abstract** Adsorption of Cu on the polar GaN(0001) surface in a 2×2 geometry is studied by the generalized gradient approximation (GGA) with ultrasoft pseudopotential within the density functional theory (DFT). Different adsorption sites and the effects of different coverages are considered. It is found that copper atoms preferentially adsorb at the H<sub>3</sub> sites compared with doing at the T<sub>4</sub> site, while the copper adsorption on top of a gallium atom (atop position) is totally unfavorable in each coverage considered. Both GaN(0001) surface and its adsorption have the semi-metallic behaviour and remain to be of n-type conduction character.

**Key words** optical devices; GaN(0001) surface; copper adsorption; adsorption energy; electronic structure

**OCIS codes** 230.0230; 240.0240; 080.0080

## 1 引言

常温下禁带宽度为 3.4 eV 的宽带隙半导体 GaN 是目前 III 族氮化物中研究最为广泛和最有发展前景的光电子材料,是蓝光/紫外光发光二极管(LED)、紫外半导体激光器、太阳能探测器、金属半导体场效应晶体管、高功率和高电子迁移率晶体管的基本化合物<sup>[1]</sup>,这些电驱动应用都需要电极与 GaN 可靠的欧姆接触和肖特基接触<sup>[2,3]</sup>,最近研究实验表明,金属-Ga-N 三元系统接触的热稳定性是制约这一特性的重要元素,实验钌(Ru)和钌/金

(Ru/Au)与 n-GaN 的肖特基接触的电子和结构性质已有研究报道<sup>[4,5]</sup>。

GaN 晶胞多为六方纤锌矿结构,由 Ga 的六角密堆积和 N 的六角密堆积反向套构而成,并且在 C 轴方向产生 Ga 极性和 N 极性,这种极性对 GaN 晶体的生长、性质以及掺杂效率都有极大的影响。先前研究表明,所有的 III 族氮化物都呈现阳离子在晶体表面的状态,分子束外延方式生长的 GaN(0001)面也呈此种状态<sup>[6]</sup>。同时文献<sup>[5,7,8]</sup>从实验和理论方面对 GaN 与不同金属和合金条件的欧

**收稿日期**: 2011-02-28; **收到修改稿日期**: 2011-03-15

**基金项目**: 国家自然科学基金(60877069)和广东省科技计划(2007A010500011, 2008B010200041)资助课题。

**作者简介**: 孔利平(1985-),女,硕士研究生,主要从事发光材料与器件及其应用等方面的研究。

E-mail: kongliping001@163.com

**导师简介**: 孙慧卿(1963-),女,副研究员,主要从事发光材料与器件及其应用等方面的研究。

E-mail: sunhq@scnu.edu.cn (通信联系人)

姆接触和肖特基接触进行了研究,但至今对 Cu 吸附 GaN 表面的研究尚显不足。本文用基于密度泛函理论(DFT)的从头开始第一性原理计算 Cu 吸附 GaN(0001)面的电子结构和性质,详细分析了 Cu 吸附 GaN(0001)面的稳定结构和位置。

## 2 模型构建和计算方法

在半导体器件应用中,p 型 GaN 欧姆接触的问题,也限制了 GaN 基器件的进一步发展。为了获得

表 1 部分金属的功函数和相对电导率

Table 1 Work function and relative specific conductance of some metals

Metal	Au	Cu	Pt	Al	Ni	Ag
Work function / eV	5.2	4.65	5.7	4.2	5.2	4.4
Relative specific conductance / %	73	90	16	60	22	100

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势(PWP)<sup>[11]</sup>方法计算,用广义梯度近似(GGA)<sup>[12]</sup>来描述电子交换关联能,构建的模型为纤锌矿结构 GaN 8 个原胞构成的超晶胞,晶格参数选用实验数据  $a=0.3190$  nm 和  $c/a=1.627$ <sup>[13]</sup>进行晶胞优化,得到  $a=0.3243$  nm 和  $c/a=1.632$ ,其中  $a$ ,  $b$ (此处省略),  $c$  是指 GaN 晶胞基矢,即沿晶胞边方向且长度与边长相等的矢量, GaN 属于纤锌矿结构,故  $a=b \neq c$ 。这与实验数据有较好的匹配,同时证实了 GGA 方法通常会高估晶格常数的值。为探讨纤锌矿 GaN(0001)表面吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性研究,对

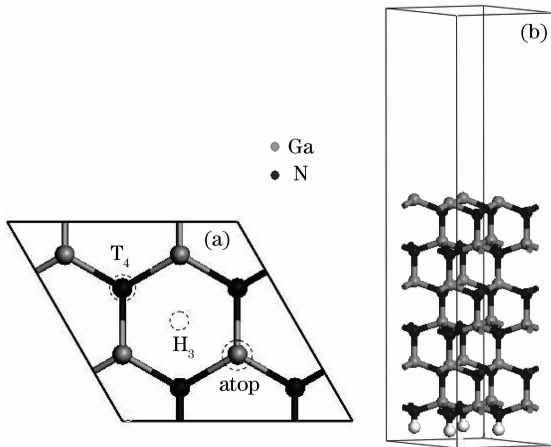


图 1 (a) GaN(0001)面的俯视图和虚线圆标注的可能吸附位置, (b)  $2 \times 2$  超胞的侧视图和超胞底部白色显示四个赝氢原子

Fig. 1 (a) Top views of the GaN(0001) surface and the possible adsorption sites are marked by dashed circles, (b) side view of the  $2 \times 2$  unit cell. Four pseudohydrogen atoms (shown in white) are founded at the bottom of the supercell

低电阻欧姆接触 p 型 GaN, 应该选择具有大功函数的接触金属材料<sup>[7,9]</sup>, 因为 p 型 GaN 材料的功函数非常大(约 7.5 eV)。尽管最大功函数的金属材料为铂(5.65 eV), 但仍然比本文要求的小得多。此外, 该欧姆接触的热稳定性仍然是制约因素, 特别是制约大功率器件设备性能的主要因素<sup>[10]</sup>。表 1 中显示 Cu 有较大的功函数(4.65 eV)、在 20 °C 和 100 °C 间良好的热导率[393.6 W/(m·K)]、较高的相对电导率(90%)。

Cu 原子在各种位置的吸附进行了研究, 如图 1(a) 所示, 文中标注了 GaN 超胞结构中 3 个高度对称的吸附位置:  $\text{H}_3$ 、 $\text{T}_4$  和 atop, 以确定最稳定的结构, atop 位置是直接表面原子 Ga 上;  $\text{T}_4$  位置是直接亚层原子 N 上;  $\text{H}_3$  是在三倍原子层下的面心位置。为能更好地模拟 GaN 表面结构, 采用 6 个 GaN 双子层, 并外加 1.25 nm 的真空层作为超晶胞模型, 如图 1(b) 所示, 同时为了防止顶部和底部原子之间的非物理电荷转移对吸附原子产生影响, 采用赝氢原子(H)钝化底部的原子。计算工作都在 MS 软件的 CASTEP 软件包中完成, 能量计算在倒易空间  $\mathbf{K}$  中进行, 平面波截止能选为 340 eV, 系统总能量和电荷密度在对布里渊区积分计算使用 Monkhost-Pack 方案<sup>[14]</sup>来选择  $\mathbf{K}$  网格点  $3 \times 3 \times 1$ , 原子自洽场收敛精度为  $2 \times 10^{-5}$  eV, 原子间的相互作用力不大于 0.3 eV/nm, 原子间最大位移收敛标准为  $2 \times 10^{-4}$  nm。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 Cu 吸附在 GaN 表面吸附能

本文中计算了 Cu 吸附 GaN(0001) 极性表面不同吸附位置的形成能结果如表 2 所列。Cu 原子的形成能定义为

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{n}(E_{\text{total}} - E_{\text{reference}} - nE_{\text{Cu}}),$$

式中  $E_{\text{total}}$  和  $E_{\text{reference}}$  分别是 Cu 吸附 GaN 表面体系后的总能和清洁 GaN 表面体系的总能量,  $E_{\text{Cu}}$  是孤立 Cu 原子的化学势,  $n$  代表 Cu 吸附 GaN 表面的数目。在相同的体系中计算了 3 种不同吸附位置的形成能, 使其具有可比性, 由上式计算得知, 相比于另

外 2 个位置,在 Cu 吸附在最上层 Ga 原子 atop 位置上的形成能最高,约高出 0.6 eV 的能量,表现出强烈的扩散行为,避免顶部 Ga 原子的上升,所以 Cu 原子最不可能吸附在 Ga 原子上方位置。另外 2 种吸附位置的形成能相差不大,其中吸附在 N 原子上  $T_4$  位置的形成能比吸附在面心  $H_3$  位置的形成能高 0.1522eV,吸附在  $T_4$  位置的 Cu 原子会在低温弛豫过程中向更低能量的  $H_3$  位置迁移,因此 Cu 原子在表面面心位置的吸附最为稳定。

表 2 铜吸附 GaN(0001) 极性表面不同位置 (atop,  $H_3$  或  $T_4$ ) 的形成能

Table 2 Adsorption energies  $E_{\text{ads}}$  and the local geometries of the adatom Cu on the site (atop,  $H_3$  or  $T_4$ ) of the GaN(0001) surface

Adsorption sites	atop	$H_3$	$T_4$
$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	-3.1004	-3.8623	-3.7101

### 3.2 Cu 吸附在 GaN 表面电子结构

为了更深入了解 GaN(0001) 表面吸附 Cu 的电

子性质,计算了清洁 GaN(0001) 表面和 Cu 吸附在 GaN(0001)  $2 \times 2$  表面  $H_3$  位置处的能带结构,如图 2(a), (b) 所示。发现 2 个体系的费米能级都进入导带一定的位置,表明 GaN(0001) 表面显示 n 型导电特性的行为,但后者比前者嵌入更深的深度,这说明 GaN(0001) 表面吸附铜后仍然是 n 型导电特性,并且 n 型导电特性得到加强。此特性在清洁的 AlN(0001) 表面和清洁的 GaN(0001) 表面的研究中也都有所体现<sup>[15,16]</sup>。

从计算结果中可知,清洁 GaN(0001) 表面和 Cu 吸附在 GaN(0001) 表面  $H_3$  位置的体系中都有较窄的表面带隙,分别为 0.80 eV 和 0.0031 eV,这证明 2 个体系都体现出了半金属性行为,并且 Cu 吸附 GaN 表面后,带隙明显变窄了很多,这是由于表面价键断裂后形成的 Ga 原子悬挂键和 Cu-4s 态之间的杂化对半金属特征起到了很大作用,如图 2(b) 中所示,这也与前面计算的能带结构相符合。

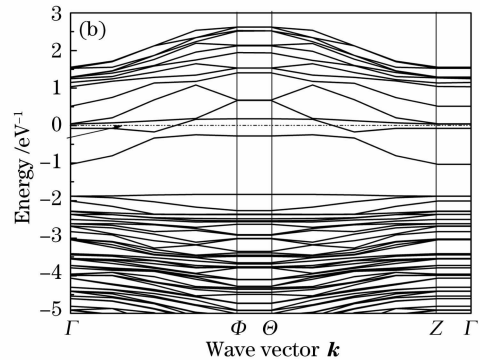
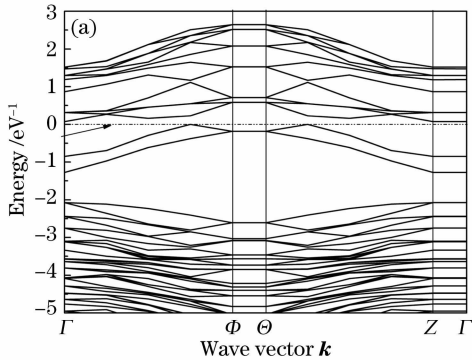


图 2 (a) 清洁 GaN(0001) 表面能带结构, (b) Cu 吸附在 GaN(0001) 表面  $H_3$  的位置上能带结构

Fig. 2 (a) Electron band structure for GaN(0001) surface, (b) Cu adsorbed at  $H_3$  site on Ga(0001)

为进一步了解 GaN(0001) 表面及其吸附系统的电子结构,计算了清洁 GaN(0001) 表面和 Cu 吸

附在 GaN(0001) 表面  $H_3$  的位置上分波态态密度 (PDOS)。图 3(a) 所示为清洁 GaN(0001) 表面的局

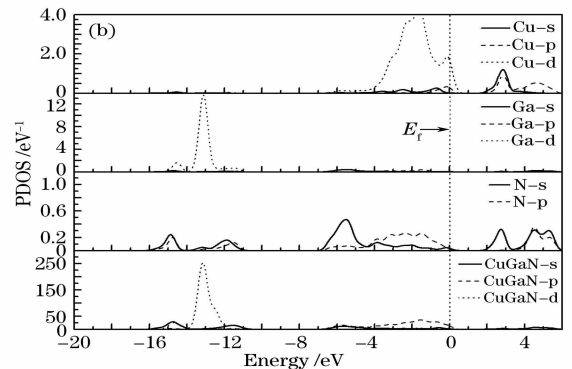
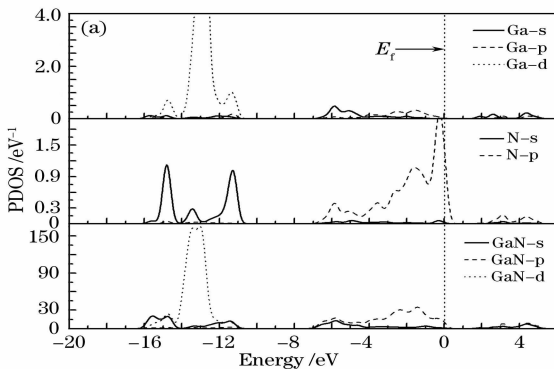


图 3 (a) 清洁 GaN(0001) 表面分波态态密度, (b) Cu 吸附在 GaN(0001) 表面  $H_3$  的位置上分波态态密度

Fig. 3 Density of states for GaN(0001) surface (a) and (b) Cu adsorbed at  $H_3$  site on Ga(0001).

The Fermi level  $E_f$  is adopted as the zero of the energy

域态密度,从图中可看出在费米能级  $E_f$  附近有一个分散的表面态,这就是此体系呈现 n 型导电特征的主要因素,表面态的组成成分是 Ga 原子的 s 和 p 轨道能级,即悬挂键导致了表面态,并且费米能级上的导带中 N 和 Ga 原子态密度也出现杂化状态。从图 3(a)中可看出在距离费米能级  $-15$  eV 下价带处出现一个高峰值,这是由 Ga 原子 3d 轨道所致。在铜吸附在 GaN(0001)表面  $H_3$  的位置的分波态密度图 3(b)中,费米能级的态密度非常低,表面态密度降低,但是 N 原子价带即将深入费米能级,达到饱和状态。图 3(b)中,在费米能级  $-2.5$  eV 下价带位置出现 Cu-3d 态的峰值,此为 Cu-3d 态在费米能级处附加影响,此曲线和 Ga-4p, Ga-4s 的杂化,显示了表面体系的半金属性,这是吸附原子与基体原子分波态之间强烈杂化的结果,Cu 和 Ga 原子之间的强烈杂化是导致 Ga 原子能级迁移值变化大的主要因素。另外,低能级导带仍来源于 Ga-4p 态,而价带顶部是由于 N-2p 和 Cu-4s 态杂化形成。同时 Cu-4s 态的引入使得价带向高能级方向轻微移动,而 Cu-4p 态导致导带向低能级方向有较大移动,两者作用使整个吸附表面态体系带隙减小,这与前面能带结构计算结果相一致。

## 4 结 论

对 GaN(0001)表面吸附铜的体系做了全面的初始的理论研究。在清洁的 GaN(0001)表面,一个孤立的铜吸附原子倾向于吸附在  $H_3$  即在三倍原子层下的面心位置。通过能带结构和分波态密度的计算得知,GaN 和 Cu 吸附的 GaN(0001)表面体系都呈现出半金属性,并且呈 n 型导电特征,而且后者强度得到加强,另外由于 Cu 的吸附,使得体系的带隙变窄同时价带顶附近能级的出现散射曲线,非局域性增强,使得晶体表面的导电性变得更好,这验证了铜取代金作为 GaN 器件的电极的可行性。

## 参 考 文 献

1 S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Candela-class high-

- brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(13): 1687~1689
- 2 S. E. Mohney, D. J. MacMahon, K. A. Whitmire. Condensed phase equilibria in the Cr-Ga-N system[J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 1997, **49**(2): 152~154
- 3 Lin Yow-Jon, Wu Kuo-chen. Electrical properties of Pt contacts on p-GaN activated in air[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(9): 1501~1503
- 4 F. D. Auret, S. A. Goodman, G. Myburg *et al.*. Defect introduction in epitaxially grown n-GaN during electron beam deposition of Ru schottky contacts[J]. *Physica B: Condensed Matter.*, 1999, **273~274**: 84~87
- 5 Rajagopal Reddy V., Koteswara Rao P., Ramesh C. K.. Annealing effects on structural and electrical properties of Ru/Au on n-GaN Schottky contacts[J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 2007, **137**(1~3): 200~204
- 6 A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve *et al.*. GaN(0001) surface structures studied using scanning tunneling microscopy and first-principles total energy calculations[J]. *Surf. Sci.*, 1999, **423**(1): 70~84
- 7 T. Mori, T. Kozawa, T. Ohwaki *et al.*. Schottky barriers and contact resistances on p-type GaN[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(23): 3537~3539
- 8 César Ortega López, William López Pérez, Jairo Arbey Rodríguez M.. Ruthenium adsorption and diffusion on the GaN(0 0 0 1) surface[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(6): 3837~3842
- 9 Yasuo Koide, Ishikawa H., Kobayashi S *et al.*. Dependence of electrical properties on work functions of metals contacting to p-type GaN[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **117~118**: 373~379
- 10 Zhao Man, Zhao Mei, Fan Xiuying *et al.*. Effects of thermal annealing on the properties of GaN metal-semiconductor-metal UV photodetectors[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 822~825
- 赵 曼,赵 梅,范秀英等. 热退火对氮化镓金属-半导体-金属结构紫外光电探测器性能影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 822~825
- 11 D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(11): 7892~7895
- 12 J. Perdew, K. Bueke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18): 3865~3868
- 13 K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN[J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**(24): 16310~16326
- 14 H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5188~5192
- 15 John E. Northrup, R. Di Felice, Jörg Neugebauer. Atomic structure and stability of AlN(0001) and (0001) surfaces[J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(20): 13878~13883
- 16 A. L. Rosa, J. Neugebauer. First-principles calculations of the structural and electronic properties of clean GaN (0001) surfaces [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(20): 205346