

α -Al₂O₃(0001)表面原子缺陷对 ZnO 吸附影响*

杨 春^{1)†} 李言荣²⁾ 颜其礼³⁾ 刘永华⁴⁾

¹⁾ 四川师范大学数学与软件科学学院, 成都 610068)

²⁾ 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

³⁾ 四川师范大学固体物理研究所, 成都 610068)

⁴⁾ 中国物理工程研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

(2004 年 7 月 17 日收到, 2004 年 9 月 27 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的分子动力学方法, 对 α -Al₂O₃(0001)表面 Al, O 原子空位缺陷及其对 ZnO 吸附进行了理论计算. 电子局域函数显示了表面空位处的电子密度变化, 表面 Al 原子空缺处有非常明显的缺电子区域, 悬挂键临近 O 的电子密度增大, 有利于对 Zn 的吸附. O 原子空缺处的 Al 原子处存在孤立电子, 其 ELF 值为 0.05—0.3, 将有利于同电负性较大的 O 或 O²⁻ 结合. 通过吸附动力学模拟与体系能量的计算发现, 表面缺陷显著增强了表面的化学吸附, 空缺原子处都被吸附原子填补, 吸附结合能远大于单晶表面的情况. 在 Al 空缺的表面, 由于 ZnO 的 O 与表面 O 形成双键, 破坏了 α -Al₂O₃(0001)表面 O 六角对称结构, 减小了 O 的表面扩散, 从而不利于规则的 ZnO 薄膜生长. 相反, O 的空缺表面, 弥补了 α -Al₂O₃(0001)表面 O 空位缺陷, 不影响基片表面 O 六角对称结构.

关键词: 表面缺陷, 吸附, α -Al₂O₃(0001), ZnO

PACC: 7850, 6170, 6770

1. 引 言

在蓝宝石(α -Al₂O₃)基片上, 采用激光脉冲(PLD)、分子束外延(MBE)技术生长 ZnO 高质量薄膜, 具有在光电器件、半导体激光器件方面的应用前景^[1]. 对 ZnO 薄膜在 α -Al₂O₃(0001)基底上 PLD-MBE 生长的制备方法与生长特性有较多的实验研究报告^[2-5], 而对 ZnO 在 α -Al₂O₃(0001)表面的最初生长机理尚缺乏理论研究. 为了探讨 ZnO 薄膜生长机理, 在前期的工作中, 我们已经对 α -Al₂O₃(0001)基片表面进行了结构优化和表面弛豫计算^[6], 并且构建了比较理想的 ZnO 吸附模型, 模拟了 ZnO 在 α -Al₂O₃(0001)表面吸附过程, 分析 ZnO 在基底表面的吸附过程与成键特性^[7, 8]. 然而, 表面缺陷对沉积粒子的吸附、扩散有非常重要的影响, 从而进一步决定薄膜的生长、质量和性能. 本文在我们前期的工作基

础之上, 对 α -Al₂O₃(0001)表面点缺陷(Al, O 原子缺陷)处的电子结构以及对 ZnO 吸附影响进行了理论计算.

2. 计算方法与模型

表面缺陷主要有: 1) 表面空位, 一般指台面上的空位; 2) 台阶与台阶上的空位、台阶增原子; 3) 表面间隙原子; 4) 表面线缺陷, 主要指在表面较长且连续的“槽”状缺陷. 其中点缺陷(空位, 间隙原子, 杂质), 空位形成能比间隙原子形成能小得多, 平衡空位浓度比平衡间隙原子浓度大得多, 所以表面空位是常见的^[9]. 我们考虑了比较简单的空位缺陷模型, 在文献[6, 8]单晶 α -Al₂O₃(0001)表面基础之上, 分别计算了 Al 和 O 原子空缺处的电子密度(见 3.1 节). 为了模拟不同类型的空位缺陷对 ZnO 吸附的影响, 同样考虑到计算尺度的有限性, 在文献[7, 8]计算模型基础上, 考虑了 ZnO 分子水平从空中落下的情况,

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 51310Z03)和四川省应用基础研究项目(批准号: 02GY-006)四川省教育厅重点项目(批准号: 2002A086)以及四川省重点学科建设项目(批准号: SZD0406)资助的课题.

† E-mail: yangc@263.net

ZnO 距离基片表面 0.30nm,分别构建了表面 O 和 Al 空位缺陷的 1×1 吸附模型,见图 1.

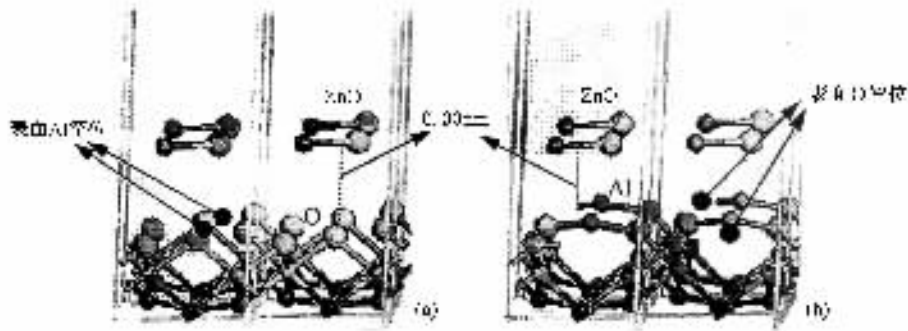


图 1 α - Al_2O_3 (0001)表面缺陷 ZnO 吸附 1×1 模型的 2×2 侧视图 (a)表面 Al 空位吸附模型 (b)表面 O 空位吸附模型. 灰色较大的实球为表层 O, 较小球为表层 Al, 黑色球棍为 Al_2O_3 基片底层 O, Al.

动力学计算采用了 CASTEP 软件包的基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的分子动力学方法^[10], 运用 Vanderbilt 提出的超软赝势(ultrasoft pseudopotentials, USP)^[11]来描述离子实与价电子之间的相互作用($\text{O } 2s^2 2p^4$, $\text{Al } 3s^2 3p^1$, $\text{Zn } 3d^{10} 4s^2$). 对电子交换相关项的计算选择了广义梯度近似(general gradient approximation, GGA)形式^[12]. 采用了与文献 7、8 相同的计算精度, 即 E_{cut} 取的是 340eV . 布里渊区 k -point 取的是 $5 \times 5 \times 1$, 即 25 个 k -point, 在每一步动力学 KS 方程求解中, 电子能量自洽最小化运用了基于共轭梯度技术的全带方法^[10], 其精度达到了 $5.0 \times 10^{-6} \text{eV/atom}$. 动力学模拟温度恒定为 600°C , 积分时间步长设为 1.0fs , 模拟总时间为 1.2ps .

3. 结果与讨论

3.1. 表面空位缺陷的电子密度

对表面电子密度分布的计算, 采用了 Becke 和 Edgecombe 提出的原子分子局域电子分布计算

法^[13,14], 被称为电子局域函数(electron localization function, ELF), 用于图示原子分子电子核外分布, 分析体系电子近核区、结合成键区、以及孤电子对区. 该方法广泛应用于固体中大量原子、分子价电子局域分布情况, 进一步分析化学键性质与类型, 诸如金属键、离子键、共价键、悬挂键等^[15-17]. 图 2 描绘了表面缺陷处的电子密度分布, 图 2(a)的 Al 原子空缺处, 有非常明显的缺电子区域, 悬挂键临近 O 的电子密度增大, 表明 O 对核外电子吸引力增强, 空缺处有利于金属或带正电荷的粒子吸附. 图 2(b)的 O 原子空缺处, 仍然存在较多的电子分布的区域, 其 ELF 值为 $0.05-0.3$, 这与里层中 Al—O 键之间的电子密度相近, 表明在 Al 原子处存在孤立电子, 将有利于同电负性较大的 O 结合. 对于复杂的氧化物基底缺陷, 形成不同的不饱和键的类型将引起表面不同的吸附作用, 对 ZnO 的吸附生长来说, α - Al_2O_3 (0001)表面 Al 缺陷将有利于 ZnO 中 O 同基底的结合, 而表面 O 缺陷将有利于 ZnO 中 Zn 同基底的结合, 这势必将影响 ZnO 表面界面结构, 影响薄膜进一步生长.

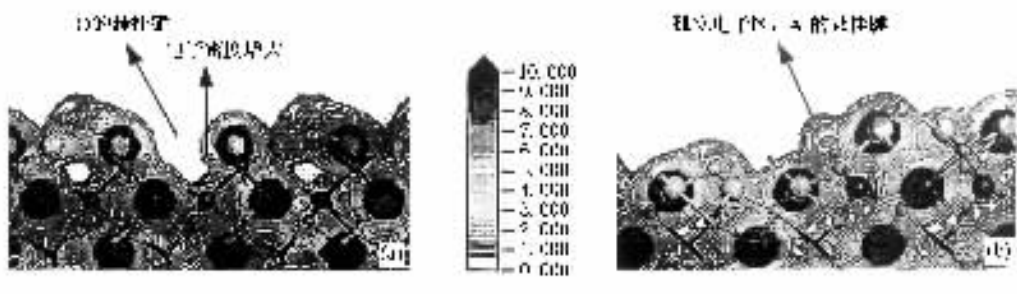


图 2 α - Al_2O_3 (0001)表面缺陷悬挂键电子密度 ELF (a)Al 原子空缺处的电子密度. (b)O 原子空缺处的电子密度 (灰色较大的实球为表层 O, 灰色小球为表层 Al, 黑色球棍为 Al_2O_3 基片底层 Al—O 原子)

3.2. 吸附过程与能量

图 3 显示了两种不同表面空位缺陷对 ZnO 吸附的能量变化,图 4 显示了相应吸附阶段特征轨迹图. 吸附过程可以大致分为 4 个阶段,不同的空位缺陷模型体系能量变化不一样,4 个阶段明显不同.

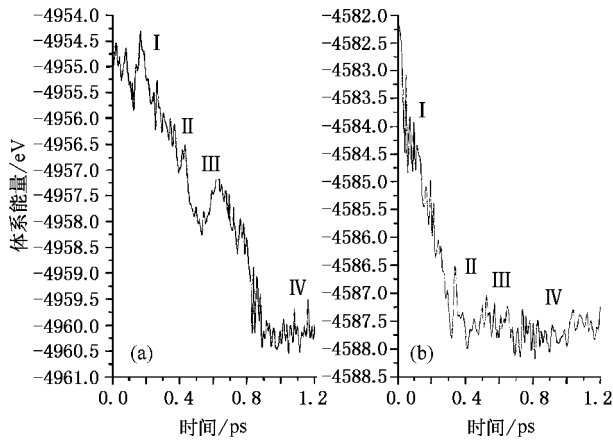


图 3 温度为 600°C 表面空位缺陷对 ZnO 的吸附能量变化 (a) Al 表面空位缺陷吸附模型(模型(a)). (b) O 表面空位缺陷吸附模型(模型(b)).图中 I—IV 标注为吸附阶段,对应于阶段轨迹图 4 中 I—IV

在第一阶段 I, ZnO 在 Al 空缺的表面(图 1(a)) 有较长的扩散过程,有明显的物理吸附,而在 O 空缺的表面(图 1(b)), ZnO 中的 O 很快与表面 Al 结合,结合能约为 3.8eV,大于没有 O 表面空位的情形 (2.3eV)^[7,8].在第二阶段 II 里, ZnO 中的 Zn 开始同 Al 空缺的表面的 O 结合,形成 O—Zn—O 单键(图 4 II Al-300),随着体系能量进一步降低,在第三阶段里, Zn 将填补 Al 空缺位,同临近的 O 形成共价键,吸附能 4.7eV (463.2kJ/mol),见图 4 III Al-680.对于第二阶段 II 里的吸附模型(b), ZnO 中的 O 填补了 O 空缺的表面(图 4 II O-300),体系能量达到了一个比较低的位置(图 3(b)),此时对 ZnO 的吸附能高达 6.7eV (646.5kJ/mol).最为不同的是,第三阶段后期,吸附模型(a)中 ZnO 的 O 试图离解,但越过一个势垒后, ZnO 的 O 与表面 O 形成双键(图 4 IV Al-900),此时 Zn—O 键长为 $0.195 \pm 0.01\text{nm}$, O=O 双键键长为 $0.162 \pm 0.018\text{nm}$,使得体系能量显著降低,吸附能高达 7.3eV (704.4kJ/mol).吸附模型(b)在 0.5ps 后, Zn 开始离解(图 4 III O-680),离解势垒为 0.75eV,最

终 Zn 被表面临近的 O 吸附,参见图 4 IV O-900.两种表面空缺吸附模型的共同点是,空缺原子处都被吸附原子填补,吸附能都大于没有缺陷的吸附情况,尤其是 O 空缺的表面.不同的缺陷处吸附的原子是不一样的,正如在 3.1 节中分析一样, Al 原子空缺处,有非常明显的缺电子区域,悬挂键临近 O 的电子密度增大,有利于 Zn 的吸附;O 原子空缺处的 Al 原子,存在较多的孤立电子区,将有利于同电负性较大的 O 结合.

在 Al 空缺的表面(吸附模型(a))对 ZnO 的吸附最终表现得非常强, ZnO 的 O 与表面 O 形成双键,破坏了表面 O 六角对称结构,使得新增 ZnO 分子吸附发生改变,再有 O—O 双键不易离解,在薄膜生长中不利于 O 的表面扩散,显然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)表面 Al 缺陷不利于规则的 ZnO 薄膜生长,可能导致薄膜中更多的位错或空位缺陷.相反, O 空缺的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)表面(吸附模型(b)), ZnO 的离解,弥补了表面 O 空位缺陷,不影响基片表面 O 六角对称结构,表面出现游离的 Zn 可以减小 ZnO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)界面的空位缺陷,从而有利于生长优质结构的 ZnO 薄膜.

4. 结 论

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)表面 Al 原子空缺处,有非常明显的缺电子区域,悬挂键临近 O 的电子密度增大,有利于对金属或带正电荷的粒子吸附. O 原子空缺处的 Al 原子处存在孤立电子,其 ELF 值为 0.05—0.3,将有利于同电负性较大的 O 结合.表面缺陷增强了表面的化学吸附,吸附结合能远大于单晶表面的情况. Al 空位缺陷被 Zn 填补, ZnO 的 O 最终将与表面 O 形成双键,此时 Zn—O 键长为 $0.195 \pm 0.01\text{nm}$, O=O 双键键长为 $0.162 \pm 0.018\text{nm}$,使得体系能量显著降低,吸附能高达 7.3eV (704.4kJ/mol). O 空位缺陷被 ZnO 的 O 填补,其吸附结合能达到 6.7eV (646.5kJ/mol), Zn 将越过 0.75eV 的能垒,同相邻的表面 O 结合.在 Al 空缺的表面,由于 ZnO 的 O 与表面 O 形成双键,破坏了表面 O 六角对称结构,不利于规则的 ZnO 薄膜生长.相反, O 的空缺表面,有利于生长优质结构的 ZnO 薄膜.

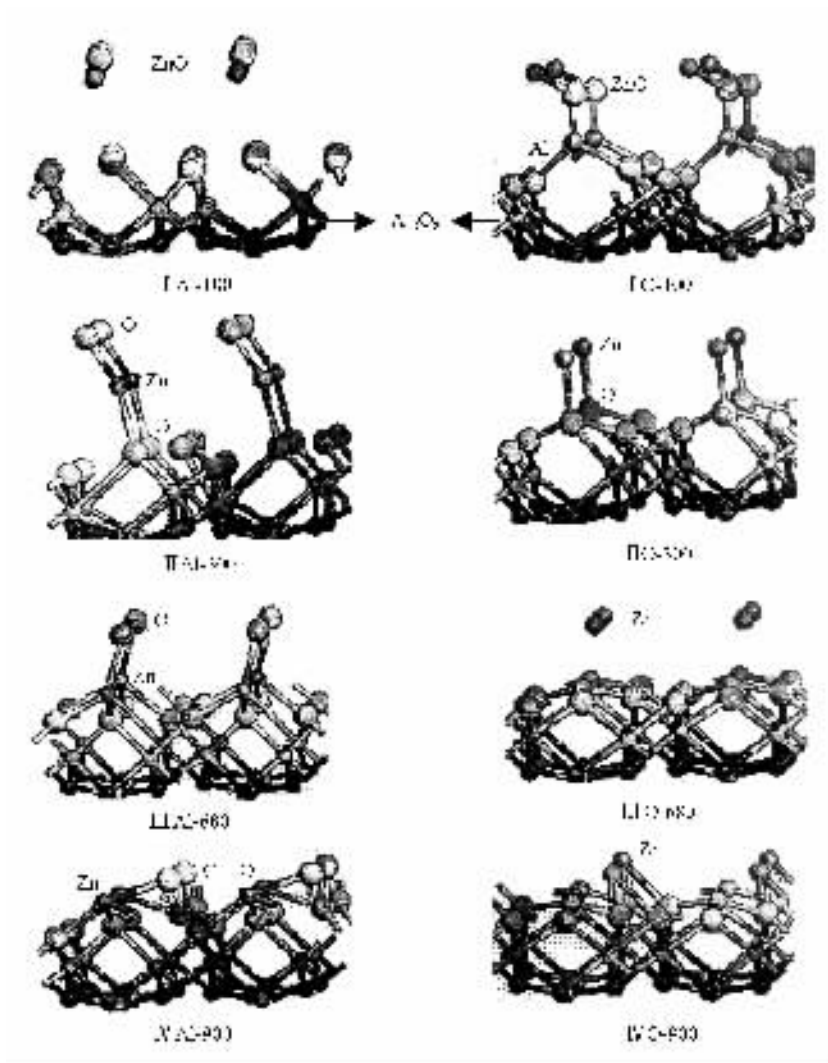


图4 α - Al_2O_3 (0001)表面 Al,O 缺陷吸附 ZnO 轨迹图 每一个轨迹图采用阶段-缺陷类型-时间编号,如 I-A1-100 表示为表面为 Al 空缺陷第一阶段 100fs 时的吸附轨迹.其中灰色圆球为 O 原子,深灰色小球为 Zn 原子,浅灰色小球为表层 Al 原子,最小的黑色球棍为 Al_2O_3 基片底层 Al—O 原子.

- [1] Marian Z *et al* 2002 *Phys. Rev.* **B65** 161205(R)
- [2] Ohkubo I *et al* 2000 *Appl. Surf. Sci.* **159-160** 514
- [3] Ohnishi T *et al* 1998 *Materials Science and Engineering* **B56** 256
- [4] Millon E *et al* 2000 *J. App. Phys.* **88** 6937
- [5] Ohkubo I *et al* 1999 *Surf. Sci.* **443** L1043
- [6] Yang C *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2268 [杨 春等 2003 物理学报 **52** 2268]
- [7] Yang C *et al* 2004 *Sci. Chin. Ser. G* **47**(6) [杨 春等 2004 中国科学(G 辑) **34**(3) 300]
- [8] Yang C , Li Y R and Li J S 2004 *Phys. Rev.* **B70** 045413(8)
- [9] Wu Z Q and Wang B 2001 *Films Growth*(Peking Science Press) 98 [吴自勤、王 兵 2001 薄膜生长(北京 科学出版社)第 98 页]
- [10] Payne M C *et al* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [11] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev.* **B41** 7892
- [12] Perdew J P *et al* 1992 *Phys. Rev.* **B46** 6671
- [13] Becke A D and Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [14] Tsirelson V and Stash A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 142
- [15] Santis D L and Resta R 1999 *Solid State Comm.* **111** 583
- [16] Santis L D and Resta R 2000 *Sur. Sci.* **450** 126
- [17] Jr Hector L G *et al* 2001 *Surf. Sci.* **494** 1

Effects of atomic defects of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ on ZnO adsorption^{*}

Yang Chun^{1)†} Li Yan-Rong²⁾ Yan Qi-Li³⁾ Liu Yong-Hua⁴⁾

¹⁾*Institute of Mathematics and Software Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*

²⁾*Institute of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science Technology of China, Chengdu 610054, China*

³⁾*Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*

⁴⁾*Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

(Received 17 July 2004; revised manuscript received 27 September 2004)

Abstract

The Al and O atomic vacancies on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface and the adsorption of ZnO are calculated theoretically by using a plane wave ultrasoft pseudo-potential method based on density functional theory. The electron localization function (ELF) shows the electronic density changes at the atomic vacancies. There is an obvious absence of electronic areas where the vacancies of Al have the dangling bonds of oxygen, which are favourable for the adsorption of Zn atoms. In contrast, at the vacancies of O, there are more electron distribution (ELF 0.05—0.3), forming lone electron pairs which are profitably available to combine O atoms or O^{2-} ions. Through the dynamics calculation, we find that surface defects can significantly strengthen particle adsorption, and the vacancies are filled by adatom (Al or O), with the adsorption energy much higher than the case of the adsorption on a perfect surface. The surface Al-vacancies where the ZnO adsorption clearly breaks the hexagonal symmetry of oxygen on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface because of the formation of the O double bonds, which apparently weakens the reaction diffusivity of O, and has a further negative impact on the regular ZnO films formation. Accordingly, more defects and dislocations in films growth might be produced. Contrarily, the O-vacancies on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface, the chemisorption and dissociation of ZnO do not have an effect on the surface hexagonal symmetry.

Keywords: surface defect, adsorption, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, ZnO

PACC: 7850, 6170, 6770

^{*} Supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 51310Z03), the Application and Basic Research of Sichuan Province, China (Grant No. 02GY-006), the Key Foundation of Education Bureau Sichuan Province, China (Grant No. 2002A086), and the Project of SZD0406.

[†] E-mail: yangc@263.net