

TiO₂ 分子在 GaN(0001) 表面吸附的理论研究*黄平¹⁾²⁾ 杨春^{1)†}

1) (四川师范大学可视化计算与虚拟现实四川省重点实验室, 成都 610068)

2) (四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610068)

(2010年11月30日收到; 2011年1月12日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势法, 计算了 TiO₂ 分子在 GaN(0001) 表面的吸附成键过程、吸附能量和吸附位置. 计算结果表明不同初始位置的 TiO₂ 分子吸附后, Ti 在 fcc 或 hcp 位置, 两个 O 原子分别与表面两个 Ga 原子成键, Ga—O 化学键表现出共价键特征, 化学结合能达到 7.932—7.943 eV, O—O 连线与 GaN [11 $\bar{2}$ 0] 方向平行, 与实验观测 (100)[001] TiO₂//(0001)[11 $\bar{2}$ 0] GaN 一致. 通过动力学过程计算分析, TiO₂ 分子吸附过程经历了物理吸附、化学吸附与稳定态形成的过程, 稳定吸附结构和优化结果一致.

关键词: GaN(0001) 表面, TiO₂ 分子, 密度泛函理论, 吸附

PACS: 68.43.Fg, 73.20.-r, 82.20.Wt

1. 引言

GaN 宽直接带隙半导体具有独特的物理和化学性质, 如高电子迁移率、高击穿电场和化学热稳定性等, 成为了制备多种集成器件的理想衬底材料^[1,2]. 由于 GaN(0001) 表面的极性特征和铁电体的变极化特性, 在 GaN(0001) 方向集成铁电氧化物引起人们的极大兴趣和广泛关注. 当前实验上在 GaN(0001) 方向已经完成很多铁电氧化物的集成, 如 Zn_{1-x}Cu_xO^[3], Bi₄Ti₃O₁₂^[4], YMnO₃^[5], BiFeO₃^[6,7] 和 SrTiO₃^[8] 等.

为避免生成任意取向的多晶薄膜, 通常采用 SrTiO₃/TiO₂ 作为缓冲层改善铁电氧化物外延质量. Zhu 等人^[8] 采用 LMBE 方法在 GaN 上分别用直接外延和用金红石 TiO₂ 作缓冲层实现了 STO 薄膜的外延生长. 在 GaN 上直接外延 STO 薄膜时, 晶格失配度为 13.3%, 外延薄膜为 Mosaic 结构, 而插入 TiO₂ 缓冲层后, 晶格失配度降到 1.3%, 同时降低了外延温度, 从而提高了外延 STO 薄膜的质量. TiO₂ 缓冲层在 GaN(0001) 表面的最初生长机理是怎样的? 真空中 TiO₂ 分子同基片表面原子是如何结合的? 它在 GaN(0001) 表面的吸附位置及键合作用

怎样? 这些都关系到外延薄膜的进一步生长. 当前用于薄膜材料的实验分析无法从原子尺度上获得外延过程中粒子在基底表面的物理、化学吸附生长过程, 以及粒子最初在表面的吸附位置和运动轨迹等, 因此本文采用密度泛函理论从头计算了 TiO₂ 分子在 GaN(0001) 表面吸附过程和 TiO₂ 分子吸附的动力学轨迹, 讨论它们在基片表面的吸附结构和表面成键特性. 这对研究 TiO₂ 薄膜生长初期的微观机理具有很重要的意义.

2. 物理模型与计算方法

对于 TiO₂ 的吸附模型, 基片采用已优化的 GaN 2×2 超晶胞 8 个原子层的 slab 表面模型, 表面终止原子为 Ga 的表面结构. 为了观察 TiO₂ 分子中的 Ti 和 O 同基片表面结合先后过程, 我们将优化得到的 TiO₂ 气态分子 (Ti—O 键长 0.1668 nm, O—Ti—O 键角 110.080°), 水平或竖直置入基片上空, 距离基片表面 0.3 nm, 充分考虑了真空区高度较小对计算的影响, 因此真空层设置为 1.5 nm. 为了考察 TiO₂ 在 GaN 表面的主要吸附位置, 我们选取了 9 个典型吸附初始模型, 其中 6 个平行模型: Ti 分别在 fcc, hcp 和 top 三个典型位置, 标示

* 国家自然科学基金 (批准号: 50942025, 51172150) 和电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放课题 (批准号: KFJJ200811) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chunyang_2000@263.net

为模型(a)–(f), 3个竖直模型: Ti 分别在 fcc 和 bridge, 标示为模型(g)–(i), 如图 1 所示. 所有模

型固定基片底部 6 层, 基片上面 2 层和 TiO₂ 分子充分弛豫.

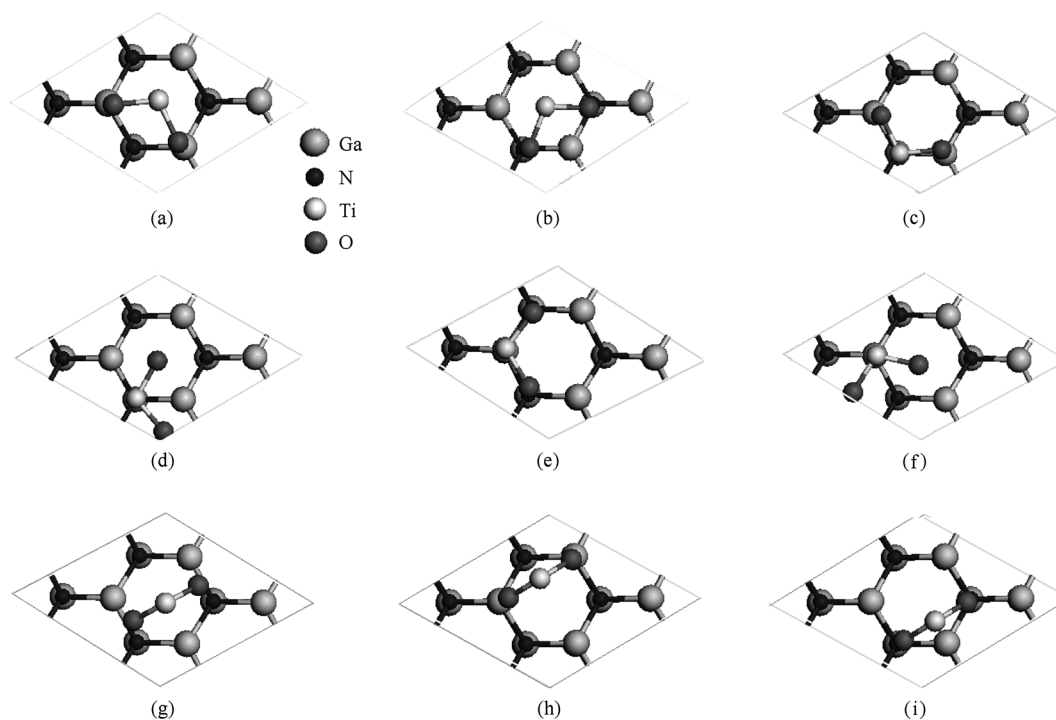


图 1 TiO₂ 在 GaN(0001) 表面的吸附初始模型俯视图 (a) Ti 在 fcc 位, O 在基片 Ga 上方; (b) Ti 在 fcc 位, O 在基片 N 上方; (c) Ti 在 hcp 位, O 在基片 Ga 上方; (d) Ti 在 hcp 位, O 在基片 fcc 位; (e) Ti 在 top 位, O 在基片 N 上方; (f) Ti 在 top 位, O 在基片 fcc 位; (g) Ti 在 fcc 位, O 在基片 Ga—N 键上方; (h) Ti 在 bridge 位, O 在基片 Ga 上方; (i) Ti 在 bridge 位, O 在基片 N 上方

本文计算采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的平面波超软赝势方法, 由 CASTEP (cambridge serial total energy package) 软件^[9,10]包实现计算. 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 (O: 2s²2p⁴, Ti: 3s²3p⁶3d²4s², N: 2s²2p³, Ga: 3d¹⁰4s²4p¹). 对电子交换相关项的计算选择了 Perdew 等人^[12,13]提出的广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 修正方法 (PW91) 形式, 该方法已被广泛用于研究体相和表面原子几何结构及电子结构^[13–18]. 为了适当减小运算量, 在采用超软赝势计算时, 截断能量 E_{cut} 取 300 eV. 对 2 × 2 表面 TiO₂ 分子的吸附动力学模拟, 我们运用了 CASTEP 软件包中的动力学程序, 布里渊区 k -point 取 4 × 4 × 1, 即 16 个 k -point, 系综选取 NVT, 积分时间步长设为 1.0 fs, 模拟总时间为 1.5 ps, 体系温度设为实验条件温度 700 °C.

3. 计算结果与讨论

3.1. TiO₂ 分子在 GaN(0001) 表面的吸附

TiO₂ 分子在 GaN(0001) 表面吸附结果如表 1 和图 2 所示. 所有模型都有相似的吸附能和结构参数. TiO₂ 分子不管初始位置如何, 吸附后两个 O 原子分别与 GaN(0001) 表面的两个 Ga 原子成键, 键长范围为 0.1912–0.1915 nm, 两个 O 原子连线都和 GaN [11 $\bar{2}$ 0] 方向平行, 与文献 [8] 中实验观测 (100)[001]TiO₂//(0001)[11 $\bar{2}$ 0]GaN 一致, 不同的是模型(a)(b)(e)(g)(h)吸附后 Ti 在 fcc 位置, 而模型(c)(d)(f)(i)优化后 Ti 在次表面层的 N 之上. 优化后, 9 个模型总能量相差不大, 表明优化后得到的两种模型结构均可能存在.

表1 TiO₂ 分子在 GaN(0001) 表面吸附优化结果

模型名称	平行						竖直		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
优化前 Ti 位置	fcc	fcc	hcp	hcp	top	top	fcc	bridge	bridge
优化后 Ti 位置	fcc	fcc	hcp	hcp	fcc	hcp	fcc	fcc	hcp
$\phi(\text{O-Ti-O})/(\circ)$	107.550	107.700	108.890	109.010	107.460	109.070	107.670	107.319	109.010
吸附能 $E_a^{(1)}/\text{eV}$	7.934	7.932	7.939	7.941	7.933	7.943	7.930	7.934	7.942

1) $E_a = E(\text{GaN}) + E(\text{TiO}_2) - E(\text{GaN} + \text{TiO}_2)$, 其中 $E(\text{GaN}), E(\text{TiO}_2)$ 分别表示吸附前基片和吸附质的能量, $E(\text{GaN} + \text{TiO}_2)$ 表示吸附后体系的总能量.

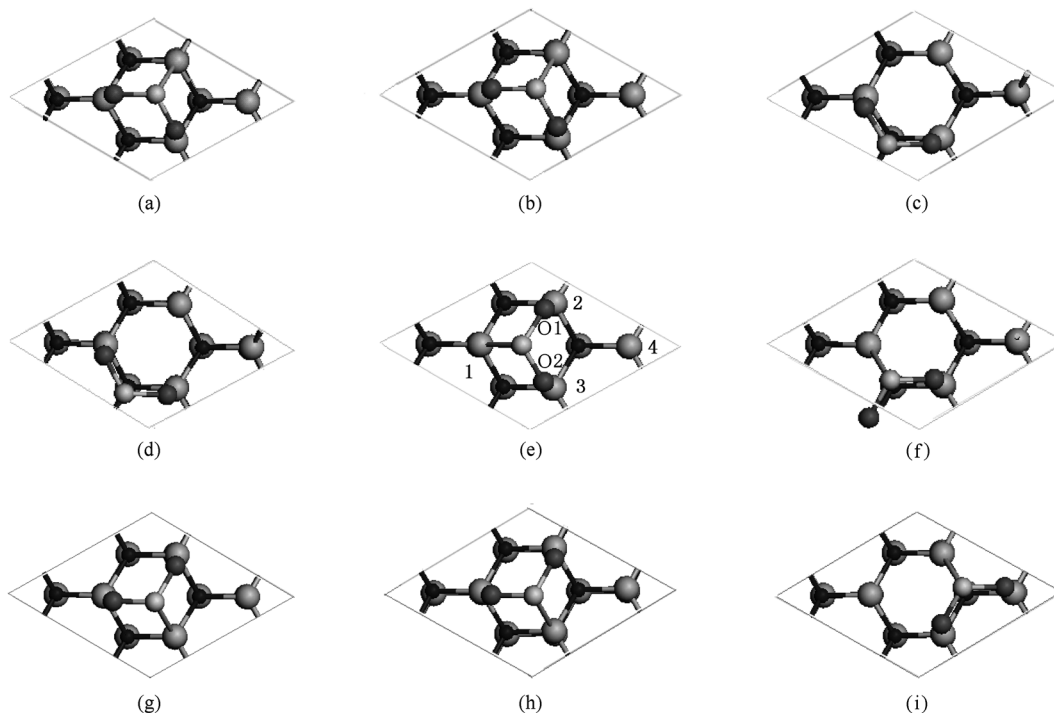


图2 TiO₂ 在 GaN(0001) 表面的吸附俯视图 图(a)一(i)对应图1中初始模型(a)一(i)的TiO₂ 吸附后的位置

3. 2. GaN 表面和 TiO₂ 吸附系统的电子结构

为了进一步了解 TiO₂ 分子在 GaN(0001) 表面的吸附过程和成键特性,研究了 GaN(0001) 表面和吸附系统的电子结构. 当基片表面吸附 TiO₂ 分子后,9 个模型吸附结果都有类似的总态密度和分波态密度. 对于吸附系统,我们只考虑具有代表性的图2 模型(e)的吸附情况. 图2(e)中, O1, O2 分别与表面 Ga2, Ga3 成键, Ti 在 fcc 位置(O1, O2, Ga1, Ga2, Ga3 和 Ga4 见图2(e)标示). 表2 是吸附前后各原子的 Mulliken 电荷布居数. 从表中可看到 TiO₂ 分子中的 Ti, O 原子电荷增多,说明 Ti, O 原子得到电子,表面 Ga 原子失去电子. 在吸附过程中电子由基底 GaN 移向了 TiO₂ 分子.

表2 图2(e)中 TiO₂ 分子与 GaN(0001) 表面 Ga 原子吸附前后的 mulliken 电荷

原子	Ga1	Ga2	Ga3	Ga4	O1	O2	Ti
吸附前	12.17	12.17	12.17	12.17	6.59	6.59	10.82
吸附后	12.53	11.94	11.94	11.91	6.68	6.68	11.27

图3 是 TiO₂ 分子在 GaN 表面吸附成键后, TiO₂ 与 GaN 表面成键电子密度 ELF 分布. 图中截面是过 O1 和 Ga2 垂直于表面,从 ELF 图可以直观地看到价电子局域分布,其中 ELF 值在 0.000—1.000 之间,浅灰色代表电子密度稀少区域,黑色代表电子密度较大区域. 图3 中 O 同基底 Ga 形成的化学键之间的 ELF 值为 0.688 左右,电子密集在 O 和 Ga 周围,明显地表现出共价键特征. 由于 O 和 Ga 的电负性相差较大,在化学键中有一定的离子键成分.

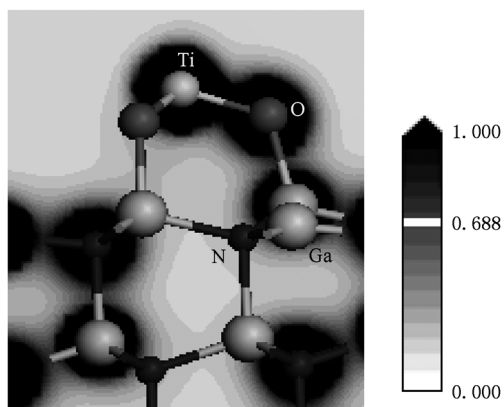


图3 TiO₂分子与GaN表面成键电子密度分布(ELF)

TiO₂ 吸附成键后, O 和 Ti 周围电子密度稍有增加, Ti—O 键共价作用增强.

图4为GaN(0001)表面Ga层和TiO₂分子在吸附前后的态密度. 图4(a),(b)分别为GaN表面Ga层吸附前后的分波态密度图,(c),(d)分别为TiO₂分子吸附前后的分波态密度图. 从图4(a)可以看到,对于干净的GaN(0001)表面,在费米能级附近出现类似金属性质的表面态,这主要由表面Ga原子的s,p轨道组成,即Ga原子的悬挂键引起. 吸附TiO₂分子后,两个O原子和表面两个Ga原子成键,饱和部分悬挂键,表面态几乎消失. 同时由于吸附后电子移向TiO₂分子,Ga态密度峰值减小. TiO₂分子吸附前的分波态密度在-15 eV附近为O的成键态,其贡献来自于O的2s轨道,O的2s轨道和Ti的3p轨道形成σ键;在-2.5 eV—1 eV仍为O的成键态,其贡献来自于O的2p轨道,和Ti的3d轨道产生共振,形成π键;在导带峰值主要贡献来自于Ti的3d空轨道和O的2p空轨道. TiO₂分子被吸附后,从图4(d)可看到,态密度峰值都向低能方向移动. 在-8.6—-1.0 eV处,由于混合了表面Ga的4p轨道,使电子离域性增强,态密度峰变平缓,峰带变宽. 同时表面Ga的4s轨道提供电子给O的2p空轨道和Ti的3d空轨道,因此在导带处峰值减小.

3.3. TiO₂分子在GaN(0001)表面吸附的动力学模拟

为进一步了解TiO₂分子在GaN表面的运动轨迹和成键过程,对模型(e)用从头计算动力学方法模拟了TiO₂分子在GaN(0001)的吸附过程,如图5

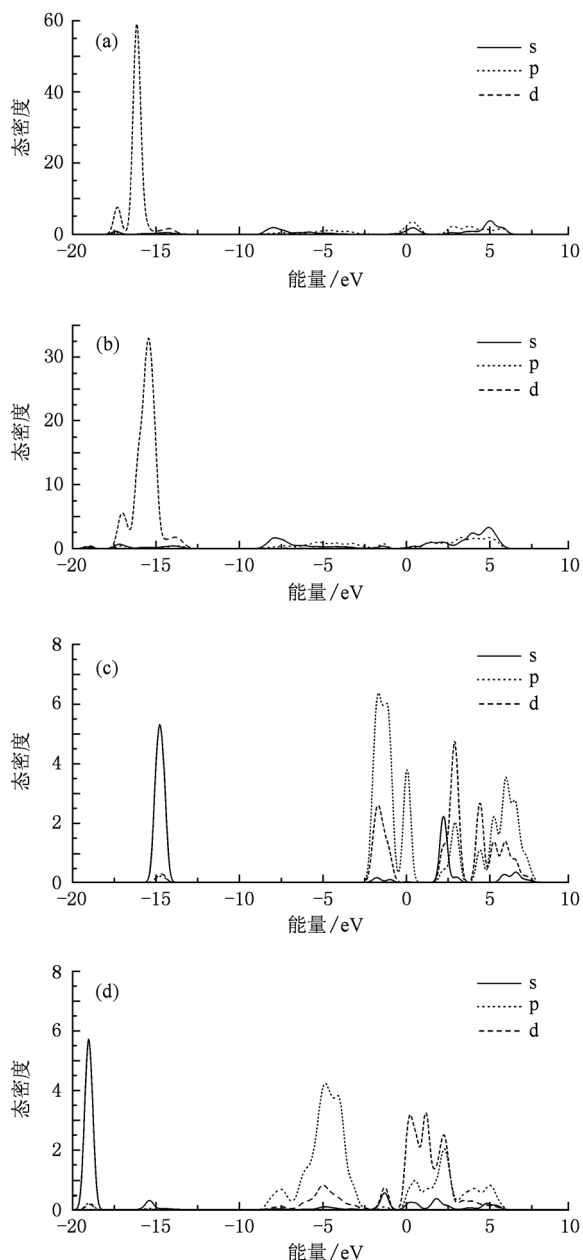


图4 GaN(0001)表面Ga层和TiO₂分子在吸附前后的分波态密度图 (a),(b)分别为GaN表面Ga层吸附前后的分波态密度图;(c),(d)分别为TiO₂分子吸附前后的分波态密度图

所示. 可分4个阶段:1)0—0.05 ps为物理吸附过程,TiO₂分子逐渐向表面接近,TiO₂分子中的O原子朝下被吸附,低于最初位置约0.08 nm,TiO₂分子中Ti原子偏离Ga正上方略向中心移动,TiO₂分子的键长由0.1668 nm增加到0.1777 nm,说明Ti—O键被减弱,主要是基片表层的Ga³⁺与TiO₂分子中Ti⁴⁺,O²⁻的静电作用. 2)0.05—0.14 ps为TiO₂分子中O1原子与基片表层的Ga2原子的成键过程. 两个O原子继续向基片表层接近,Ti原子向基片中

心移动. 在 0.06 ps 时, TiO_2 分子中 O1 原子与基片表面 Ga2 原子开始结合, 键长为 0.2216 nm, 比 Ga_2O_3 体材料^[19]中 Ga—O(0.18—0.21 nm) 键长略大, 说明 TiO_2 分子中 O1 原子与基片表层 Ga2 原子已经部分成键, 在 0.14 ps 时 O1—Ga2 键长为 0.2044 nm, 说明 O1 与 Ga2 已形成较强的化学键. 3) 0.14—0.27 ps 为 TiO_2 分子中 O2 原子与基片表层的 Ga3 原子的成键过程. O2 原子继续缓慢向下

移动, 在 0.14 ps 时, O2 原子与基片表层 Ga3 原子开始形成弱化学键, 键长为 0.2237 nm. 4) 在 0.27 ps 以后, TiO_2 分子同 GaN 表面形成稳定的吸附态, Ti 原子在 fcc 位置, 两个 O 原子与表面 Ga 原子成键, 键长在 0.1854—0.2083 nm 之间振动调整. 在体系能量最低处 (0.848ps), TiO_2 分子在 GaN (0001) 表面的吸附能为 7.42 eV, TiO_2 分子的稳定吸附结构和优化结果一致.

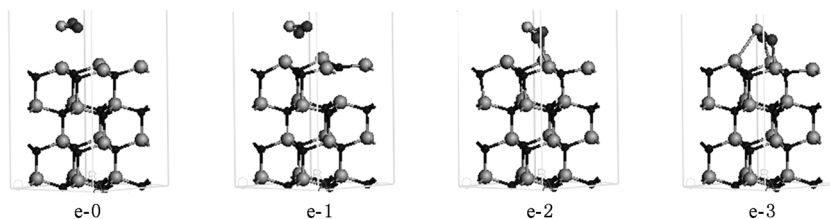


图5 模型(e)中 TiO_2 分子吸附过程4个阶段状态轨迹图

4. 结 论

采用 DFT-GGA 方法, 计算了水平和竖直放置在不同位置的 TiO_2 分子在 GaN(0001) 表面的吸附. 计算结果表明 TiO_2 分子在 GaN(0001) 表面的吸附能达 7.932—7.943 eV, 说明 GaN(0001) 表面非常利于 TiO_2 分子的吸附. 吸附后 TiO_2 分子中的两个

O 原子分别与基片表面两个 Ga 原子成键, O—O 连线平行 GaN $[\bar{1}120]$ 方向, 与实验观测 (100) $[001]$ $\text{TiO}_2//$ (0001) $[\bar{1}120]$ GaN 一致. TiO_2 分子在 GaN (0001) 表面吸附后, 表层 Ga 电子转移给 TiO_2 分子, Ga—O 化学键表现出共价键特征, GaN 表面态消失. 通过动力学过程计算分析, TiO_2 分子的两个 O 先后与表面两个 Ga 成键, 形成稳定的吸附结构, 和优化结果一致.

- [1] Youn C J, Jeong T S, Han M S 2003 *J. Cryst. Growth.* **250** 1
- [2] Nakamura S, Sench M, Iwasa N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1868
- [3] Cho C R, Hwang J Y, Kim J P, Jeong S Y, Jang M S, Lee W J, Kim D H 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L1383
- [4] Sakai T, Watanabr T, Funaknbo H, Saito K, Osada M 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 166
- [5] Posadas A, Yau J B, Ahn C H, Han, Gariglio J S, Johnston K, Rabe K M, Neaton J B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 171915
- [6] Tian W, Vaithyanathan V, Schlom D G, Zhan Q, Chu S Y, Ramesh R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 172908
- [7] Yang S Y, Zhan Q, Yang P L, Cruz M P, Chu Y H, Ramesh R, Wu Y R, Singh J, Tian W, Schlom D G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 022909
- [8] Luo W B, Zhu J, Chen H, Wang X P, Zhang Y, Li Y R 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 104120
- [9] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [10] Clarke L J, Štich I, Payne M C 1992 *Comput. Phys. Commun.* **72** 14
- [11] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [12] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [13] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [14] Rapcewicz K, Nardelli M B, Bemholc J 1997 *Phys. Rev. B* **56** R12725
- [15] Rosa A L, Neugebauer J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205346
- [16] Sun Q, Selloni A, Myers T H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195317
- [17] Ma X G, Tang C Q, Yang X H 2006 *Surf. Rev. Lett.* **13** 825
- [18] Yang C, Feng Y F, Yu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3553 (in Chinese) [杨春、冯玉芳、余毅 2009 物理学报 **58** 3553]
- [19] Elsner J, Gutierrez R, Hourahine B, Jones R, Haugk M, Frauenheim T 1998 *Solid State Commun.* **108** 953

Theoretical research of TiO_2 adsorption on $\text{GaN}(0001)$ surface*

Huang Ping^{1) 2)} Yang Chun^{1)†}

1) (*Visual Computing and Virtual Reality Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*)

2) (*College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*)

(Received 30 November 2010; revised manuscript received 12 January 2011)

Abstract

The adsorption of molecule TiO_2 on $\text{GaN}(0001)$ surface is theoretically explored by using a plane wave ultrasoft pseudo-potential method based on the density functional theory. The bonding processing of TiO_2 molecule on the surface of $\text{GaN}(0001)$, the adsorption energy, and the adsorption orientation are investigated. The results indicate that Ti atom is adsorbed on fcc site or on hcp site, and two O atoms are combined with two Ga atoms on the GaN surface after adsorption. The chemical bonding of Ga—O shows a covalent feature, and the chemical bonding energy is achieved to be 7.932—7.943 eV. The O—O line directions lie along the $\text{GaN}[11\bar{2}0]$ directions, in accordance with experimental reports of $(100)[001]\text{TiO}_2// (0001)[11\bar{2}0]\text{GaN}$. From ab initio dynamics calculation, the adsorption process can be divided into physical adsorption, chemical adsorption and superficial stable state, and the stable adsorption site is in accordance with the optimized results.

Keywords: GaN (0001) surface, TiO_2 molecule, DFT, adsorption

PACS: 68.43.Fg, 73.20.-r, 82.20.Wt

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50942025, 51172150), and the Open Subject of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices (Grant No. KFJJ200811).

† Corresponding author. E-mail: chunyang_2000@263.net