

α -Al₂O₃(0001) 基片表面结构与能量研究*

杨 春^{1,2)} 李言荣¹⁾ 薛卫东^{1,2)} 陶佰万¹⁾ 刘兴钊¹⁾ 张 鹰¹⁾ 黄 玮³⁾

¹⁾ 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

²⁾ 四川师范大学数学与软件科学学院, 成都 610068)

³⁾ 中国物理工程研究院, 绵阳 621000)

(2002 年 11 月 8 日收到, 2002 年 12 月 30 日收到修改稿)

对 α -Al₂O₃(0001) 晶体表层三种不同终止原子结构的计算模型, 在三维周期边界条件下的 κ 空间中, 采用超软赝势平面波函数描述多电子体系, 应用基于密度泛函理论的局域密度近似, 计算了不同表层结构的体系能量, 表明最表层终止原子为单层 Al 的表面结构最稳定. 对由 10 个原子组成的菱形原胞进行了结构优化, 得到晶胞参数值 ($a_0 = 0.48178\text{nm}$) 与实验报道值误差小于 1.3%. 进一步计算了超晶胞 (2×2) 表面弛豫, 弛豫后原第 2 层 O 原子层成为最表层; 对不同表层 O, Al 原子最外层电子进行了布居分析, 表面电子有更大的概率被定域在 O 原子的周围, 表面明显地表现出 O 原子的电子表面态.

关键词: α -Al₂O₃(0001), 超软赝势, 表面结构, 表面态

PACC: 7115H, 6820, 7320

1. 引 言

α -Al₂O₃ 又称刚玉, 六方密堆积结构. 广泛地被用作制备 ZnO, AlN 等电子薄膜功能材料的基片. 在薄膜材料的生长过程中, 基片本身的表面结构、缺陷等强烈地影响薄膜生长的模式、形貌以及界面特性, 从而对薄膜材料的功能起到决定性作用. 计算蓝宝石 (α -Al₂O₃) 基片表面, 对研究电子功能薄膜材料在其表面的生长机理以及提高薄膜质量, 具有非常重要的意义.

近几年来, 在 α -Al₂O₃ 上采用分子束外延技术, 制备具有紫外光激发的纳米微晶结构 ZnO 薄膜, 已迅速成为半导体激光器件研究的国际新热点^[1]. 但是, 表面试验分析技术对表层原子结构、表面弛豫、表面键合与表面电荷、以及表面势能等方面的研究仍然缺乏充分的实验数据, 尤其是对复杂的氧化物表面^[2]. 因此运用可靠的理论计算研究晶体表面, 提供实验分析技术所不能提供的数据, 已成为一种有力的晶体及表面研究方法, 如 Harrison 运用第一原理计算方法, 研究了 TiO₂ 表面的重构现象^[2], 肖奇

等^[3]、姜振益等^[4]运用第一原理计算方法分别研究了 FeS₂(100) 表面和 SiC 的几何与电子结构.

如果按最低重复限度 α -Al₂O₃ 原子层满足的三个要求, 即电荷中性、化学配比平衡以及无偶极矩要求, 则 α -Al₂O₃(0001) 表面应终止于 Al 原子^[5]. Anh 与 Rabelais^[6]通过弹性光谱 (recoiling spectrometry) 和 LEED 研究表明 Al₂O₃(0001) 表面第一层到第二层大约有 50%—75% 的弛豫, 弛豫距离为 $0.05 \pm 0.01\text{nm}$. Manassidis 与 De Vita^[7]运用第一原理密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 对菱形 α -Al₄O₆ 晶胞 (10 个原子) 模型进行了结构优化, 在平衡条件下, 计算得到晶胞参数 $a_0 = 0.5123\text{nm}$, $\gamma = 124.8^\circ$, 最表层 Al 原子向内弛豫高达 86%. Baxter 与 Reinhardt^[8]等运用 DFT 方法重复了 Manassidis 计算模型, 计算得到晶胞参数 $a_0 = 0.5125\text{nm}$, $\gamma = 124.9^\circ$, 仅考虑表面单层弛豫, Al 原子向内弛豫 79%, 如果考虑多层 (4 层) 弛豫, 则最表层 Al 原子向内弛豫距离大于 0.09nm (99%).

在这些研究中, 对其最表层不同终止原子的结构, 虽有一定的推测与实验证实, 但尚缺乏进一步的理论计算与分析, 在对 α -Al₂O₃ 晶胞的结构优化中,

* 四川省应用基础研究项目 (批准号 02GY029-006), 四川省教育厅重点项目 (批准号 2002A086) 资助的课题.

文献[7,8]的计算值同实验报道值($a_0 = 0.47591\text{nm}$)^[9]误差均高于7.6%,因而对这些文献所计算的表面弛豫距离需要进一步计算研究.并且在前期的 α -Al₂O₃(0001)表面研究中,缺乏对弛豫与非弛豫表面的各层原子核外电子布居计算分析.同时也缺乏考虑在真空环境下对超晶胞 Al₂O₃ 基片的表面研究.

2. 计算模型与方法

2.1. 计算模型

模型1 α -Al₂O₃(0001)表面氧原子为六角对称结构,最表层结构有三种情况:1)表面终止原子为O,2)表面终止原子为单层Al,3)表面终止原子为双层Al.我们首先建立了以10个原子组成的菱形晶体原胞,其化学式为Al₄O₆,置入一个高度为1nm的空腔中,见图1.初始晶胞参数设为 $a_0 = 0.5123\text{nm}$, $\gamma = 124.8^\circ$ ^[8].在温度为298K条件下计算三种表面结构的体系能量与表面弛豫.

模型2 为了研究较大面积的 α -Al₂O₃(0001)基片表面,在模型1的基础上,构建了以菱形晶体10个原子为原胞的超晶胞(2×2)的模型,最表层终止原子为单层Al的表面结构,几何参数为 $a_0 = 1.0246\text{nm}$,其化学式为Al₁₆O₂₄,6个原子层,共40个原子,见图2.温度设为298K,空腔压强设为0GPa,假定最底层(第五层)O,Al原子为块材的一部分,在计算表面弛豫中固定不动.图中黑色实球代表O原子,灰色实球代表Al原子.

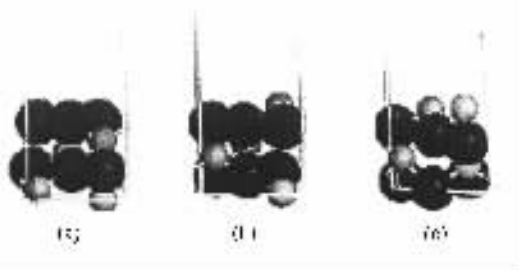


图1 模型1(a)(b)(c)三种表层结构示意图

2.2. 计算方法与基本参数

在晶体周期性势场中,采用三维周期边界条件,将多电子体系用平面波函数展开表示.为尽量减少



图2 α -Al₂O₃(0001)基片超晶胞(2×2)模型示意图

平面波基个数,采用超软赝势(ultrasoft pseudopotentials,USP)^[10]来描述离子实与价电子之间的相互作用.在倒易的 κ 空间中,通过平面波截断能(E_{cut})的选择,可以方便地改变平面波基多少,增加 E_{cut} 值,提高计算精度,同时可以运用快速傅里叶变化(fast Fourier transform,FFT)技术,使能量、作用力等计算在实空间和倒空间快速转换^[11].计算中 E_{cut} 设为340eV.对电子相关项采用基于密度泛函理论(DFT)局域密度近似(local density approximation,LDA).在自洽场运算中,应用了Pulay密度混合法^[12],自洽精度设为 $2.0 \times 10^{-6}\text{eV/atom}$.在对模型的结构优化中,采用了BFGS算法^[13](Broyden Fletcher Goldfarb and Shanno,BFGS)对体系进行多次优化,计算精度设为 $2.0 \times 10^{-5}\text{eV/atom}$.所有的计算工作是通过运行在DELL530MT工作站CASTEP软件包完成的.其计算结果是令人满意的.

3. 计算结果与讨论

3.1. α -Al₂O₃(0001)表面结构与能量

我们计算了模型1中三种不同表层结构的体系总能量,由表1可知,计算精度都较好地达到了收敛值.b结构体系能量明显地低于a,c结构,约低于2.97eV/Al₂O₃.因此表面终止原子为单层Al的 α -Al₂O₃(0001)最稳定,从而对文献[5]的报道从能量角度进行了理论证实.

表1 模型1不同表层结构的体系总能量

模型1	温度 /K	总能量 /eV	收敛度 /(eV/atom)
a	298	-2848.20055	0.19×10^{-6}
b	298	-2854.15085	-1.4×10^{-6}
c	298	-2848.19320	-0.149×10^{-6}

3.2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 原胞结构优化

在室温环境下(298K),对表面终止原子为单层 Al 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 原胞(模型 1.a),采用了 BFGS 算法相继进行了多次结构优化,每一次优化都经过了多次优化步数.在每一次优化中自洽精度与体系能量都收敛较好,均小于设定标准,直到最后体系总能量最小.见表 2.

表 2 表面终止原子为单层 Al 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 原胞结构优化

	优化前	优化后
总能量 E/eV	-2854.15085	-2863.53546
a_0/nm	0.51230	0.48178
$\gamma(^{\circ})$	124.800	120.163
第一层 Al 弛豫距离/nm	0.00	-0.0599
第二层 O 弛豫距离/nm	0.00	-0.0059

最后得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 原胞体系能量最低为 -2863.53546eV ($-1431.7673\text{eV}/\text{Al}_2\text{O}_3$). 晶胞参数为 $a_0 = 0.48178\text{nm}$, $\gamma = 120.163^{\circ}$. 同实验报道值($a_0 =$

0.47591nm)相比,误差仅为 1.23%,大大减小了文献 [7,8] 的误差(7.6%).观测到最表层 Al 原子向内最大弛豫距离约为 0.0599nm ,达到 71%,与文献 6 的实验报道值相当吻合.第二层 O 原子向内最大弛豫距离为 0.0057nm (6.8%),远小于第一层.

3.3. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 超晶胞表面弛豫

对模型 2,我们主要计算研究了表面不同原子层弛豫前后的坐标变化以及各层层间距离变化,同时对表层 Al, O 原子最外层电子(Al $3\text{S}^23\text{P}^1$, O $2\text{S}^22\text{P}^4$)进行了密立根布居分析(Mulliken population analysis)与计算^[14,15],计算结果见表 3.表中层间距离为相邻原子层坐标之差,弛豫距离为该层原子弛豫后与弛豫前的坐标之差,单位为 $1 \times 10^{-01}\text{nm}$. P_u 代表未弛豫电荷布居, P_r 代表弛豫后电荷布居,运算中的各项精度都达到了预期的收敛值.表 4 列举了文献 8 D 层模型的表面 4 层弛豫距离计算数据,为了对比分析,我们补充了弛豫距离和层间距离,单位同表 3.

表 3 超晶胞(2×2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面弛豫与表层原子最外层电子布居分析

原子层	第 1 层 Al	层间距离/nm	第 2 层 O	层间距离/nm	第 3 层 Al	层间距离/nm	第 4 层 Al	层间距离/nm	第 5 层 O
未弛豫坐标	0.3845	0.0840	0.3005	0.0840	0.2165	0.0485	0.1680	0.0840	0.0840
弛豫后坐标	0.2865	-0.0006	0.2871	0.0365	0.2506	0.0544	0.1962	0.1118	0.0840
弛豫距离	-0.0980		-0.0134		+0.0341		+0.0282		0.000
P_u	1.49		7.05		1.41		1.43		
P_r	1.25		7.13		1.32		1.35		

表 4 文献 8 I $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面 9 层原子模型 4 层弛豫计算值

原子层	第 1 层 Al	层间距离/nm	第 2 层 O	层间距离/nm	第 3 层 Al	层间距离/nm	第 4 层 Al	层间距离/nm	第 5 层 O
未弛豫坐标	0.3004	0.0838	0.2166	0.0838	0.1328	0.0490	0.0838	0.0838	0.000
弛豫后坐标	0.2089	+0.0007	0.2082	0.0810	0.1272	0.0233	0.1039	0.1039	0.000
弛豫距离	-0.0915		-0.0084		-0.0056		+0.0201		0.000

对比表 3 和表 4,考虑多层(4 层)弛豫的情况下,我们所计算的模型 2 最表层 Al 原子向第 2 层弛豫距离(0.0980nm)大于文献 8 I (0.0915nm)报道.为了探讨原因,在模型 2 的基础上我们重建了 9 层、12 层、15 层、18 层 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面终止原子为单层 Al 的模型,底层原子不动,只考虑表面 4 层弛豫.

计算得到最表层 Al 原子向第 2 层弛豫距离分别为 0.0918nm , 0.0796nm , 0.0801nm , 0.0792nm ,与文献 [8] 报道非常接近,表明所计算的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 薄片(slab)模型厚度与弛豫计算结果有关.当大于 12 层后,更多的内层原子对表面的长程作用,更接近实际块材,最表层 Al 向内弛豫距离在 $0.079\text{—}0.082\text{nm}$

之间,弛豫后最外 Al-O 层间距为 0.012—0.014nm. 另一方面,由于我们在厚度较小薄片(slab)模型 2 的计算中,所设定的计算参数(E_{cut})偏小,使 DFT 交换能对核外电子泡利排斥(Pauli repulsion)作用的计算表现出更小^[12],导致所计算的弛豫距离结果偏大. 弛豫后,即使取弛豫距离计算值较小的最外表面 Al-O 层间距(0.014 nm),由于 O^{2-} 离子半径(0.132 nm)比 Al^{3+} 离子半径(0.051nm)大得多,第二层 O 原子仍高出第一层 Al 原子 0.06nm,因而实际上 O 原子层成为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 最表层.

3.4. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 超晶胞表面态

弛豫后的体系总能量下降了约 2.27eV/ Al_2O_3 , 结构趋于更稳定. 从表 3 中看出,弛豫后最上层 O 原子密立根布居数比弛豫前增大了 0.08,是次层 O 弛豫后布居数增大值的 2 倍. 而弛豫后最上层 Al 的密立根布居数减小了 0.24,是低层 Al 弛豫后布居数减小值的近 3 倍. 对不同层 O, Al 原子最外层电子密立根布居分析表明,同未弛豫的块材中心相比,在弛豫的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面,电子将有更大的概率被定域在 O 原子的周围,而此时 O 已绝对占据了第 1 层,因此在表面将明显地表现出 O 原子电子的表面态(surface state). 从模型微观结构来看,由于在表面处,Al-O 离子排列发生中断,半径大得多的 O^{2-} 负离子之间的排斥作用,使 O^{2-} 负离子相对外移,而半径小得多的 Al^{3+} 离子则被“拉”向内部,同时 O^{2-} 负离子易被激化,为了屏蔽 Al^{3+} 正离子电场外露而往外移,导致晶体周期性势场发生中断和产生明显的畸变,在表面将出现了一些电子的附加状态,分裂能级,即表面态.

通常表面态分为塔姆(Tamm)态和肖克莱(Shockley)态^[16],我们认为,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面出现的 O 原子电子的表面态为塔姆(Tamm)态,观察表层 Al—O 键长弛豫前后的变化,弛豫后(0.1699nm)比弛豫前(0.1856nm)明显减小,表明表面 Al—O 离子键增强,而 O 原子布居数明显增大,Al 的布居数减小,这也是表层 O 原子电子亲合势增强的必然结果,这就必定在 O 原子周围产生新的与体内不同的定域态.

对于离子晶体(A^+B^-),表面正负离子之间的分裂能级随离子之间的距离而变化,当距离 $R \rightarrow \infty$ 时,能级分开为 A^+ 与 B^- 两个分立能级,当 R 逐渐减小时, A^+ 能级逐渐升高, B^- 能级逐渐减小降低,

随着 R 的减小,能级将进一步分裂,能级之间宽度可以表示为^[16,17]

$$E_{ig} = 2V_i - I + Z, \quad (1)$$

$$V_i = \frac{C_i q E}{R}, \quad (2)$$

(1) 式中 V_i 为正负离子相互作用的麦德隆势(Madelung), I 为离子晶体离化势, Z 为 B^- 电子亲和势. (2) 式中 C_i 为晶体麦德隆常数, q 是电子电荷, E 是晶体中原子化合价. 将(1)式推广应用于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 离子晶体表面,设 V_s 为表面 Al^{3+} , O^{2-} 离子麦德隆势, I 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体离化势, Z 为 O^{2-} 离子电子亲和势,由(2)式可知,麦德隆势与正负离子之间距离 R 成反比,表面的弛豫使表面 Al—O 之间距离减小,导致表面麦德隆势 V_s 增大,再有 O^{2-} 离子电子亲和势 Z 增强,晶体离化势 I 近似不变,则由(1)式可以推断,弛豫后的表面 Al—O 离子之间能级将进一步分裂,必将产生新的能级.

经过以上分析, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面终止原子为单层 Al 的结构,弛豫后表面结构最外层为 O 原子,表层 Al—O 化学键发生变化,在 O 原子周围产生新的与体内不同的定域态,从而产生了新的能级,表现出 O 原子的表面态,属于塔姆(Tamm)态.

4. 结 论

我们通过对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 个原子)菱形原胞表层不同终止原子的体系总能量计算,表面终止原子为单层 Al 结构体系能量明显地低于其他两种结构,从能量最低角度进一步证实了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面应终止于单层 Al 原子. 对其菱形原胞在室温环境下进行了多次结构优化,所得到的晶胞几何参数($a_0 = 0.48178\text{nm}$, $\gamma = 120.163^\circ$) 同实验报道值($a_0 = 0.47591\text{nm}$) 相比,误差仅为 1.23%,大大减小了文献[7,8]的误差(7.6%). 在 10 个原子 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 菱形原胞表面,观测到最表层 Al 原子向内最大弛豫距离为 0.0599nm,达到 71%,与文献[4]的实验报道值相当吻合. 而超晶胞($2 \times 2 \times 6$) 层薄片模型的表面,最表层 Al 原子向第 2 层弛豫大于 9,12,15,18 层薄片模型的情况. 表面弛豫后,最表层 Al 原子下沉,从而使第 2 层 O 原子成为表面最外层,表层 Al—O 化学键长变短,布居分析表明,电子将有更大的概率被定域在最表层 O 原子的周围,表面 Al—O 离子之间能级将进一步分裂,必将产生新的能级,表现出 O 原子的

电子表面态,由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)表面发生了较大的弛豫和表面态现象,使得体系总能量降低,结构趋于

更稳定.

- [1] Xu X L and Shi C S 2000 *Progress in physics* **20** 356(in Chinese)
[许小亮、施朝淑 2000 物理学进展 **20** 356]
- [2] Harrison N M 2001 *Computer Physics Communications* **137** 59
- [3] Xiao Q , Qiu G Z , Hu Y H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2133(in Chinese) [肖 奇、邱冠周、胡岳华 等 2002 物理学报 **51** 2133]
- [4] Jiang Z Y , Xu X H , Wu H S *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1586 (in Chinese) [姜振益、许小红、武海顺 等 2002 物理学报 **51** 1586]
- [5] Maeda T , Yoshimoto M , Phnishi T *et al* 1997 *J. Ryst. Growth* **17** 95
- [6] Anh J , Rabelais J W 1997 *Surf. Sci.* **388** 121
- [7] Manassidis I , De Vita A , Gillan M J 1993 *Surf. Sci.* **285** 1517
- [8] Baxter R , Reinhardt P , López N *et al* 2001 *Surf. Sci.* **445** 448
- [9] Robert ,Melvin 1993 *Handbook of Chemistry and Physics*(Boca Roton Florida : CRC Press , Inc.)
- [10] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [11] Payne M C , Teter M P , Allan D C *et al* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [12] Kresse G ,Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [13] Fischer T H , Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [14] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1833
- [15] Segall M D , Shah R , Pickard C J *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317
- [16] Li H D and Xiao J M 1990 *Materials surface and interface*(Beijing : Tsinghua University publishing company)(in Chinese) [李恒德、肖纪美 1990 材料表面与界面(北京 :清华大学出版社)]
- [17] Yun Z Z , Wang E X and Wan L X 1993 *Surface and interface physics*(Chengdu : UESTC publishing company)(in Chinese) [恽正中、王恩信、完利祥 1993 表面与界面物理(成都 :电子科技大学出版社)]

Study on the structure and energy of the (0001) surface of α -Al₂O₃ substrate

Yang Chun^{1,2)} Li Yan-Rong¹⁾ Xue Wei-Dong^{1,2)} Tao Bai-Wan¹⁾ Liu Xing-Zhao¹⁾ Zhang Ying¹⁾ Huang Wei³⁾

¹⁾ Institute of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

²⁾ Institute of Mathematics and Software Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

³⁾ China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

(Received 8 November 2002 ; revised manuscript received 30 December 2002)

Abstract

There are three different structures of the α -Al₂O₃(0001) crystal surface because different atoms are terminated on the outermost layer. Our calculations are based on the density functional theory in local density approximation, and on ultra-soft pseudopotential methods, with the valence orbital expanded in plane-wave by using three-dimensional periodic boundary conditions in κ -space, firstly, the calculation result is that α -Al₂O₃(0001) crystal surface structure which the outermost layer is terminated by a single layer of Al atoms is much more stable than the other two structures. Secondly, a rhombohedral primitive cell is employed to perform cell optimizations, with ten atoms in the unit cell, and the calculated equilibrium parameters are: $a_0 = 0.48178\text{nm}$, $\gamma = 120.16^\circ$, which are in excellent agreement with recent experimental values ($a_0 = 0.47591\text{nm}$), with a difference of less than 1.3%. Moreover, our calculations are performed with a super-cell slab model in vacuum environment, in which the outermost layer is terminated by single Al atoms. By investigating the four-layer relaxation and Al-O atoms population of the surface, we obtain results that the top single Al layer is an inward relaxation of 0.0792 nm—0.098nm, that is, the second-layer O atoms are turned into the top layer, and the top O and Al atoms population analysis show that the valence electrons are concentrated on the surface oxygen ions with a greater probability, it is obvious that the α -Al₂O₃(0001) crystal surface appears in the O-surface state, which is discussed from the microstructure of α -Al₂O₃(0001) crystals in details.

Keywords : α -Al₂O₃(0001), ultra-soft pseudopotential, surface state, surface structure

PACC : 7115H, 6820, 7320

* Project supported by the Application and Basic Research Foundation of Sichuan Province(Grant No. 02GY029-006)and the Key Foundation of Sichuan Province Education Bureau(Grant No. 2002A086).