

## Adsorción e incorporación de Cu en la superficie GaN(0001)

J. Alberto Nieto, D. Alejandro Rasero, and C. Ortega López  
*Grupo Avanzado de Materiales y Sistemas Complejos - GAMASCO,  
Departamento de Física y Electrónica, Universidad de Córdoba, Montería, Colombia,  
e-mail: diegorasero@gmail.com; cesarorlo@gmail.com*

Recibido el 1 de junio de 2012; aceptado el 31 de agosto de 2012

En este trabajo reportamos cálculos de primeros principios para analizar la adsorción e incorporación de átomos de cobre en la superficie GaN(0001) y en las capas más profundas de un slab de GaN, en una geometría  $2 \times 2$ . Se utiliza el método del pseudopotencial-ondas planas dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). En la descripción de la interacción electrón-electrón se emplea la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Para estudiar el modelo de adsorción de Cu más favorable consideramos los sitios especiales T1, T4, H3 y Br. Se encuentra que la estructura energéticamente más favorable corresponde al modelo 1Cu-H3, mientras que la adsorción de Cu sobre un átomo de Ga (sitio T1) es totalmente desfavorable. Además, para la incorporación de Cu en las capas más internas del slab estudiado, se encuentra que estas impurezas prefieren los sitios sustitucionales de Ga en las bicapas superiores del slab, indicando que es poco probable una migración de Cu hacia el volumen de GaN. Finalmente se analiza la densidad de estados con y sin ad-átomos de Cu.

*Descriptor:* DFT; método pseudopotencial-ondas planas; adsorción; superficie GaN(0001).

In this work we report first principles calculations to analyze the copper adsorption and incorporation on GaN (0001) surface, and on the deeper layers of a GaN slab in a  $2 \times 2$  geometry. The calculations were performed using the plane-wave pseudopotential method within the framework of the density functional theory (DFT). In the description of the electron-electron interaction is used generalized gradient approximation (GGA). To study the most favorable Cu adsorption model we considered T1, T4, H3 and Br special sites. We find that the most energetically favorable structure corresponds to the 1Cu-H3 model, while the Cu adsorption on top of a Ga atom (T1 position) is totally unfavorable. Furthermore, in the Cu incorporation on the deeper layers of the studied slab, we found that these impurities prefer substitutional sites of Ga in the upper bilayers of slab, indicating that they are unlikely to Cu migrate into the volume of GaN. Finally is analyzed the density of states with and without ad-atoms of Cu.

*Keywords:* DFT; plane-wave pseudopotential method; adsorption; GaN(0001) surface.

PACS: 68.35.B; 68.35.Md; 68.43.Bc; 68.43.Fg; 71.15.Mb; 73.20.At

### 1. Introducción

El nitruro de galio (GaN) y sus compuestos relacionados han surgido como los materiales más promisorios debido a sus amplias aplicaciones para altas temperaturas y para dispositivos electrónicos de alto poder tales como dispositivos emisores de luz [1,2], detectores solar [3], transistores de efecto de campo metal-semiconductor y transistores de alta movilidad electrónica [4,5]. Sin embargo, la buena calidad epitaxial del material es difícil de producir debido a sus problemas de crecimiento. A bajas temperaturas de crecimiento, se presenta acumulación y formación de gotas de Ga, lo cual perjudica la calidad del crecimiento epitaxial [6,7]. Tal acumulación de Ga se puede impedir cuando se crece GaN a altas temperaturas y pequeños flujos de Ga [8,9].

Un gran esfuerzo se ha dirigido hacia el crecimiento de películas de GaN de alta calidad, y se han logrado contactos de películas metal-GaN de alto desempeño [10,11]. Actualmente, las investigaciones sobre las reacciones interfaciales y la formación de contactos Schottky y óhmicos son de interés para aplicaciones en dispositivos basados en GaN. Se han investigado varios esquemas de contactos con GaN, entre ellos, para nombrar sólo algunos: Ni/Cu [12], Cu/Au [13] y Cu/Ge [14,15]. En muchos de estos estudios, son de interés primordial contactos, morfologías e interacciones en las interfaces. Para lograr una mejor calidad del material, se re-

quiere un entendimiento eficaz de los procesos de depósito en el crecimiento de nitruros. Incluso, la superficie limpia y recubierta de adsorbatos atómicos, y los mecanismos de adsorción y difusión de ad-átomos no son aún bien entendidos. Una comprensión de estos procesos es importante para lograr una visión más profunda de los mecanismos relevantes del crecimiento a escala atómica, y para mejorar el crecimiento de una forma controlada [16].

En este trabajo, ejecutamos cálculos de primeros principios de espín polarizado para investigar la adsorción y las propiedades electrónicas de los ad-átomos de Cu sobre la superficie GaN(0001), usando el método del pseudopotencial-ondas planas dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Nos centramos en la superficie GaN(0001), puesto que es la polaridad más relevante observada durante MOCVD (MOCVD: metalorganic chemical-vapor deposition) de GaN [17] así como en la fabricación de diodos Schottky sobre GaN [18]. Además, recientes estudios teóricos muestran la importancia de la adsorción de metales de transición sobre la superficie GaN(0001). En particular, se ha estudiado la adsorción de Mn [19], Ru [20], V [21], Ni [22] y Fe [23] sobre la superficie GaN(0001). Un conocimiento de cómo se comporta el Cu sobre la superficie GaN(0001) y en las capas más internas del slab de GaN, se hace necesario para entender los mecanismos de crecimiento a escala atómica.

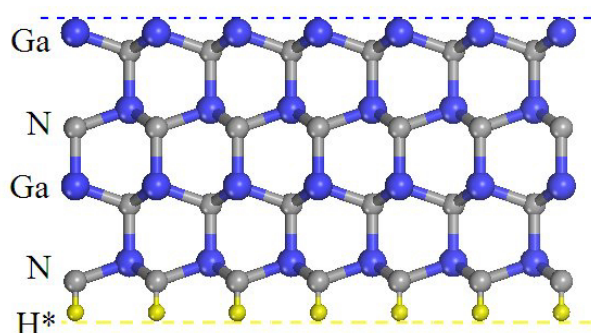


FIGURA 1. (Color online) Modelo de slab periódico para el estudio de la superficie GaN(0001). El slab tiene ocho capas atómicas: cuatro capas de Ga y cuatro de N intercaladas, junto con una capa inferior de pseudo-átomos de hidrógeno ( $H^*$ ).

## 2. Metodología

Se llevaron a cabo cálculos de energía total y estructura electrónica usando el método pseudopotencial-ondas planas y la teoría del funcional de la densidad (DFT) [24,25], como está implementada en el paquete computacional QUANTUM-espresso [26]. Los efectos de intercambio y correlación fueron considerados mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [27], la cual ha mostrado ser muy eficiente para el estudio de sistemas adsorbato-superficie [21,28]. Se emplearon pseudopotenciales ultrasuaves [29], incluyendo los estados  $3d$  del Ga y Cu como estados de valencia. Para la integración en la primera zona de Brillouin se usó una malla  $4 \times 4 \times 1$  de puntos  $k$ , generados de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack [30]. Para el cálculo de las ocupaciones parciales de los estados electrónicos cerca al nivel de Fermi se empleó la técnica de *smearing* propuesta por Methfessel-Paxton [31], con un parámetro de smearing de ancho 0.272 eV. Los parámetros anteriores aseguran una convergencia en la energía total menor a 1 meV. Se estudia la superficie GaN(0001) en la geometría  $2 \times 2$ , la cual se simula empleando el modelo de supercelda no simétrica [32], como se muestra en la Fig. 1. La terraza atómica se construyó con cuatro bicapas de GaN (4 capas de Ga y 4 capas de N), junto con una capa inferior de pseudo-átomos de hidrógenos ( $H^*$ ). Cada uno de los pseudo-átomos de hidrógeno posee una carga fraccionaria de  $(3/4)e^-$ , y se emplearon para saturar los enlaces libres de los átomos de nitrógeno en la superficie inferior de la terraza. Las terrazas consecutivas se separan por una región vacía en la dirección  $z$  con un espesor de aproximadamente 11 Å. Los átomos de Ga y N en las dos bicapas inferiores así como también los pseudo-átomos de  $H^*$ , se fijaron en las configuraciones de equilibrio, en el volumen, para simular el entorno volumétrico del GaN (ver Fig. 1). A los átomos de Ga y N, en las dos bicapas superiores, junto con los átomos o capas adsorbidas se les permite relajar, con el fin de lograr la optimización geométrica y de las posiciones atómicas hasta que las componentes de la fuerza, sobre cada uno de ellos, fuera inferior a 10 meV/Å.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. GaN volumen

Antes de realizar los cálculos de superficie, se optimizaron los parámetros estructurales de GaN en volumen en estructura wurtzita, que es la fase más estable para este compuesto [33,34]. Los parámetros de red calculados se muestran en la Tabla I. La energía de formación del GaN en volumen se calculó mediante la siguiente ecuación, como se encuentra definida en las referencias [35,36]:

$$\Delta H = E_{\text{tot}}^{\text{GaN}(\text{vol})} - E_{\text{tot}}^{\text{Ga}(\text{vol})} - \frac{1}{2} E_{\text{tot}}^{\text{N}(\text{mol. N}_2)} \quad (1)$$

donde  $E_{\text{tot}}^{\text{GaN}(\text{vol})}$  es la energía total del GaN en volumen,  $E_{\text{tot}}^{\text{Ga}(\text{vol})}$  es la energía total del Ga en volumen y  $E_{\text{tot}}^{\text{N}(\text{mol. N}_2)}$  es la energía total de la molécula libre de N.

El valor de la constante de red calculada es  $a = 3.218$  Å, la cual es ligeramente mayor ( $\sim 1\%$ ) que los correspondientes valores experimentales [38,39]. Este resultado confirma la tendencia usual de la aproximación GGA de sobre-estimar ligeramente el valor de la constante de red respecto al valor experimental. El valor calculado del módulo de volumen es  $B_0 = 172$  GPa, el cual difiere alrededor de un 8.5% del mínimo valor experimental reportado  $B_0=188$  GPa. Este resultado confirma la tendencia de la GGA de sub-estimar el módulo de volumen en los nitruros del grupo III, como fue demostrado por Stampfl y Van der Walle [34]. En la Tabla I, se observa que la energía de formación calculada para el GaN es cercana al valor experimental, lo cual se atribuye a la inclusión de los electrones  $d$  y de los efectos de corrección no lineales al core (*non-linear core correction*) en el pseudopotencial del Ga, como se realizó en el presente trabajo, y como fue reportado por Miotto *et al* [40].

TABLA I. Parámetros estructurales del GaN en la fase wurtzita calculados con la aproximación GGA-PBE. Se presenta la constante de red  $a$ , la razón  $c/a$ , el volumen de equilibrio  $V_0$ , el módulo de volumen  $B_0$ , la energía mínima  $E_0$ , la energía de formación  $\Delta H$  y la distancia de enlace  $d_{\text{Ga-N}}$ .

$a$ (Å)	$c/a$	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)	$E_0$ (eV)	$\Delta H$ (eV)	$d_{\text{Ga-N}}$ (Å)
3.218	1.629	23.50	172	-8.55	-1.00	1.976
3.199 <sup>a</sup>	1.634 <sup>a</sup>	23.15 <sup>a</sup>	184 <sup>a</sup>	-9.27 <sup>a</sup>	-1.12 <sup>a</sup>	1.955 <sup>a</sup>
3.245 <sup>b</sup>	1.632 <sup>b</sup>	23.15 <sup>b</sup>	172 <sup>b</sup>	-8.27 <sup>b</sup>	-	1.986 <sup>b</sup>
3.205 <sup>c</sup>	1.629 <sup>c</sup>	23.22 <sup>c</sup>	-	-8.74 <sup>c</sup>	-1.14 <sup>c</sup>	1.968 <sup>c</sup>
3.189 <sup>d</sup>	1.626 <sup>d</sup>	22.84 <sup>d</sup>	188-210 <sup>d</sup>	-9.06 <sup>d</sup>	-1.08 <sup>d</sup>	1.971 <sup>d</sup>
3.190 <sup>e</sup>	1.626 <sup>e</sup>	-	-	-	-	1.956 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Ref. 37, teórico.

<sup>b</sup>Ref. 34, teórico.

<sup>c</sup>Ref. 28, teórico.

<sup>d</sup>Ref. 38, experimental.

<sup>e</sup>Ref. 39, experimental.

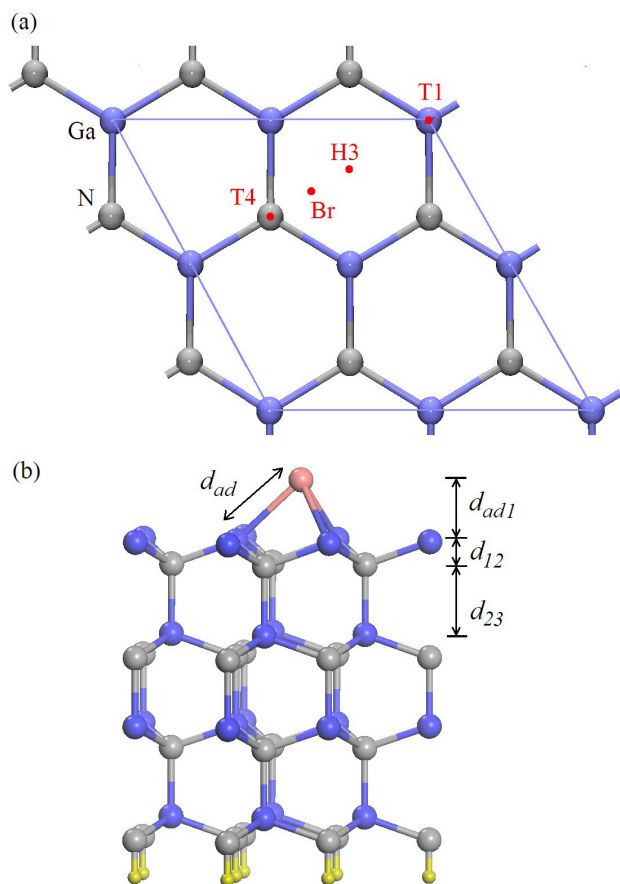


FIGURA 2. (Color online) (a) Vista superior de la superficie GaN(0001). (b) Vista lateral de la superficie GaN(0001) con un átomo en la posición H3.

### 3.2. Superficie GaN(0001) limpia

La superficie GaN(0001) ha sido estudiada en trabajos anteriores tanto desde el punto de vista teórico como experimental [41-48]. Al igual que en las Refs. 20 al 23, en este trabajo consideramos una geometría 2x2, la cual contiene cuatro átomos de cada especie en cada capa. Una vista superior y lateral de la superficie, se muestra en la Fig. 2. En esta figura, se observa que la supercelda empleada, para simular la superficie limpia GaN(0001) (sin adsorbatos), incluye 8 celdas unitarias de GaN wurtzita, cuatro apiladas en la dirección [0001] y cuatro apiladas en los planos paralelos a la superficie. Los puntos T1, T4, H3 y Br, en la Fig. 2(a), corresponden a posiciones de alta simetría para la geometría 2x2. En la Fig. 2(b),  $d_{ad}$  es la longitud de enlace entre el adsorbato (cuando el adátomo sea incluido) y los átomos de Ga más cercanos, en la primera capa superficial.  $d_{12}$  y  $d_{23}$  son las distancias entre la primera y segunda, y segunda y tercera capa superficial, respectivamente. Estos parámetros estructurales caracterizan las relajaciones de las superficies limpia y con adsorbato. Después de llevar a cabo cálculos de relajación estructural para la superficie limpia, se obtuvo  $d_{12} = 0.67 \text{ \AA}$  y  $d_{23} = 2.00 \text{ \AA}$ . Nuestros resultados concuerdan bastante bien con los repor-

TABLA II. Parámetros estructurales  $d_{ad1}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{23}$  como se introducen en la Fig. 2(b), longitud de enlace  $d_{Ga-Cu}$ , y energía de adsorción  $E_{ad}$  de Cu en la superficie GaN(0001).

	$d_{Ga-Cu}(\text{Å})$	$d_{ad1}(\text{Å})$	$d_{12}(\text{Å})$	$d_{23}(\text{Å})$	$E_{ad}(\text{eV})$
Cu-H3	2.50	1.84	0.67	1.99	-3.45
Cu-T4	2.50	1.86	0.67	1.99	-3.32
Cu-T1	2.29	2.33	0.67	2.00	-2.70
Cu-Br	2.36	2.05	0.64	2.00	-3.38

tados, experimentalmente, por Rosa y Neugenbauer [49],  $d_{12}^{exp.} = 0.72 \text{ \AA}$  y  $d_{23}^{exp.} = 2.01 \text{ \AA}$ . En la superficie limpia GaN(0001) terminada en Ga, la bicapa superior de GaN se mueve  $\sim 0.03 \text{ \AA}$  hacia afuera respecto a su posición ideal en volumen, en acuerdo con los resultados reportados por Wang *et al* [48].

### 3.3. Adsorción e incorporación de átomos de Cu

Para el estudio de la adsorción, elegimos cuatro sitios o posiciones especiales de los adátomos para determinar la estructura más estable. Existen cuatro puntos diferentes de alta simetría sobre la superficie limpia GaN(0001)-2x2, como se muestra en la Fig. 2(a). Un átomo de Cu se coloca en las posiciones H3, T4, Br y T1 y se relajan las posiciones atómicas. La Tabla II, muestra los datos geométricos del adátomo de Cu sobre la superficie GaN(0001), después de la relajación.

La energía de adsorción  $E_{ad}$  (por átomo de Cu) se calcula como:

$$E_{ad} = \frac{E_{tot}^{sup+adsorbato} - E_{tot}^{sup} - N_{Cu}E_{tot}^{adsorbato}}{N_{Cu}} \quad (2)$$

donde  $N_{Cu}$  es el número total de átomos de Cu sobre la superficie para un determinado recubrimiento,  $E_{tot}^{sup+adsorbato}$  es la energía total del sistema adsorbato-superficie,  $E_{tot}^{sup}$  y  $E_{tot}^{adsorbato}$  son las energías totales de la superficie limpia y del átomo de Cu aislado, respectivamente. Las longitudes de enlace  $d_{GaN}$  se obtienen del promedio de la distancia entre el adátomo de Cu y los átomos cercanos de Ga en la superficie. Como se observa en la Tabla II, la adsorción de un átomo de Cu en la posición H3 es energéticamente más favorable con respecto a la adsorción en la posición T4, por una diferencia de energía de 0.13 eV. Los valores de  $E_{ad}$  para las reconstrucciones Cu-H3 y Cu-T4 son ligeramente más altos que el valor calculado experimentalmente, para Ga-T4,  $E_{ad} = -3.55 \text{ eV}$  [50]. Este resultado confirma la alta estabilidad térmica observada en los sistemas Cu/GaN [51]. La Tabla II, también muestra que la posición T1 es energéticamente desfavorable para la adsorción de cobre, por lo tanto es probable que el átomo de cobre migre espontáneamente a un sitio más estable como H3 o T4. Con el fin de investigar el efecto del recubrimiento de monocapas de cobre sobre la superficie GaN(0001), se realizaron cuatro estudios independientes (uno, dos, tres y cuatro adátomos o una monocapa de adsor-

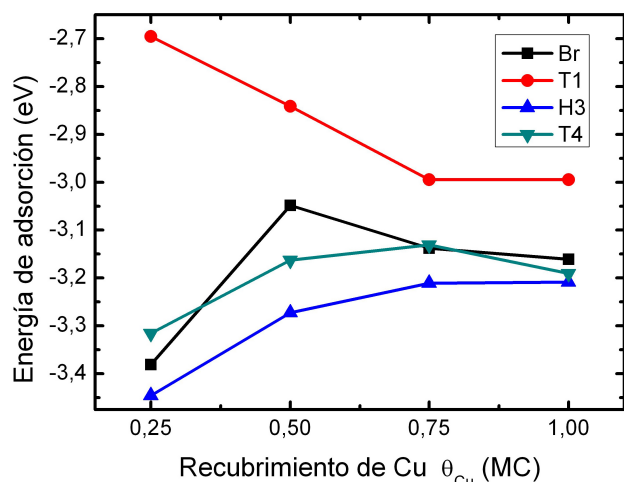


FIGURA 3. (Color online) Energía de adsorción (en eV por átomo de cobre) en función del recubrimiento de cobre para las posiciones de alta simetría H3, T4, Br y T1 sobre la superficie GaN(0001).

batos atómicos de Cu) como una función del recubrimiento para cada una de las posiciones mencionadas. El recubrimiento de la superficie ( $\theta_{Cu}$ ) se puede cuantificar mediante la relación entre la cantidad de átomos de cobre adsorbidos en la monocapa (MC) y la capacidad de los sitios disponibles en la superficie. Se consideran monocapas con  $\theta_{Cu}=1/4$ ,  $1/2$ ,  $3/4$  y  $1$ .

En la Fig. 3 se muestra la energía de adsorción (en eV por átomo de cobre) como una función del recubrimiento de Cu, para las posiciones de alta simetría mostradas en la Fig. 2(a). Para recubrimientos de Cu, desde  $1/4$  hasta  $1.0$  MC, se observa que la posición H3 es la configuración de más baja energía, y por tanto más favorable para la adsorción de cobre. La posición T1 es la configuración de más alta energía, por lo tanto es la más desfavorable para la adsorción. Además, en la Fig. 3 se observa un incremento de la energía de adsorción con el incremento del recubrimiento de Cu en las posiciones Br, H3 y T4, lo cual indica la aparición de una interacción repulsiva entre los adsorbatos de Cu en sitios adyacentes a la monocapa adsorbida sobre la superficie GaN(0001). Para investigar la incorporación en una capa crecida, llevamos a cabo cálculos de energía total para átomos de cobre en varias configuraciones. Se emplea la notación  $(n1/n2/n3/)$ , donde  $n1$ ,  $n2$ , y  $n3$  son los números de impurezas sustitucionales de cobre en la primera, segunda y tercera bicapa de Ga, respectivamente. Por ejemplo,  $(2/0/0/)$  representa la configuración donde dos átomos de Cu son incorporados en la primera bicapa ( $0.50$  MC), y no están presentes átomos de Cu en las bicapas más profundas. Encontramos que, en la región cercana a la superficie GaN(0001), el átomo de Cu se localiza principalmente en sitios sustitucionales de Ga, incorporándose de esta manera al semiconductor GaN. Resultados similares fueron encontrados por Rosa *et al* [49] y Bungaro *et al* [52] para la incorporación de Mg y Si, respectivamente. La Tabla III indica que, para la concentración de  $0.25$  MC de Cu, el átomo de cobre prefiere incorporarse en la primera bicapa ( $1/0/0/$ ). La energía de formación para la configu-

ración de Cu en la segunda bicapa ( $0/1/0/$ ), es superior a la de la primera bicapa por  $0.42$  eV. A medida que se incrementa la concentración de Cu a  $0.50$  MC, la configuración más estable tiene todos los átomos de Cu en la primera bicapa ( $2/0/0/$ ). Al aumentar la concentración de Cu, a una incorporación de  $0.75$  MC de Cu, la configuración ( $3/0/0/$ ) se convierte en la estructura más estable respecto a la configuración ( $0/3/0/$ ). Para la concentración de  $1.0$  MC de Cu, la configuración con cuatro átomos de Cu en la primera bicapa ( $4/0/0/$ ), es la más estable energéticamente con respecto a la configuración ( $0/4/0/$ ). En general, para la incorporación de Cu en la superficie GaN(0001), las impurezas de cobre prefieren la sustitución de sitios de Ga en las bicapas superiores de la superficie, indicando que es poco probable una migración de Cu hacia capas inferiores de GaN, es decir, una migración hacia el volumen del GaN.

También discutimos el efecto de la incorporación de átomos de Cu en una bicapa lateralmente contraída de Ga. Este modelo de bicapa lateralmente contraída, según lo propuesto por Northrup *et al.*, [53], es la estructura más estable bajo condiciones de extremas de Ga. Una representación esquemática de la bicapa de Ga lateralmente contraída se muestra en la Fig. 4.

La bicapa contraída se compone de dos capas de Ga sobre de la superficie limpia GaN(0001). La monocapa inferior es coherente (sus átomos están justo arriba de los átomos superficiales) a la superficie GaN(0001) y consta de tres átomos de Ga por supercelda  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . La capa superior, contiene cuatro átomos de Ga por supercelda  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Ambas capas de Ga generan un recubrimiento total de  $2.33$  monocapas de Ga en exceso respecto a la superficie limpia.

Para estudiar la incorporación de Cu en la bicapa lateralmente contraída de Ga, se seleccionaron diferentes configuraciones con diversas cantidades de átomos de Cu en sitios sustitucionales de Ga, las cuales se denotan como  $(n1/n2/n3/n4/n5/)$ , donde  $n1$ ,  $n2$ ,  $n3$ ,  $n4$  y  $n5$  son los números de impurezas sustitucionales de Cu en la primera, segunda, tercera, cuarta y quinta monocapa de Ga, respectivamente; medidos a partir de la capa superior de la bicapa lateralmente contraída. Por ejemplo,  $(1/0/0/0/0/)$  representa la configuración en la que un átomo de Cu se incorpora en la prime-

TABLA III. Energía de formación (en eV) de las impurezas de Cu en posiciones sustitucionales de Ga.

Sistema	Nomenclatura	$\theta_{Cu}^\dagger$	$E_{form}$
1Cu-capal	(1/0/0/)	0.25	0.47
1Cu-capal2	(0/1/0/)	0.25	0.89
2Cu-capal	(2/0/0/)	0.50	0.57
2Cu-capal2	(0/2/0/)	0.50	1.26
3Cu-capal	(3/0/0/)	0.75	0.83
3Cu-capal2	(0/3/0/)	0.75	1.48
4Cu-capal	(4/0/0/)	1.00	1.14
4Cu-capal2	(0/4/0/)	1.00	1.74



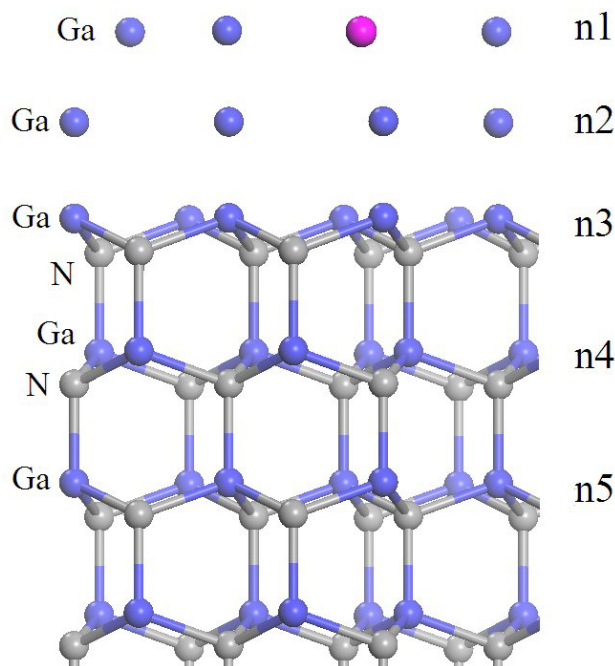


FIGURA 4. (Color online) Configuración (1/0/0/0/0) para la incorporación de Cu en la bicapa contraída de Ga, la cual corresponde a una impureza de Cu localizada en la posición sustitucional de Ga en la primera capa de la bicapa contraída.

ra capa superficial sustituyendo un sitio de Ga. En esta configuración se tiene a un átomo de Cu en la celda de la bicapa contraída de Ga, lo que representa un dopaje equivalente a 0.33 MC. Los átomos de Cu no están presentes en las bicapas más profundas, como se muestra en la Fig. 4. Las energías relativas, es decir, las energías con respecto a la configuración más estable de las diferentes configuraciones en cada una de las concentraciones estudiadas (0.33, 0.66 y 1.00 MC), para la incorporación de Cu en la bicapa contraída de Ga, se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV. Energía de formación (en eV) de las impurezas de Cu en la bicapa contraída de Ga.

Sistema	$\theta_{Cu}^\dagger$	$E_{form}^{rel}$
(1/0/0/0/0/)	0.33	0.20
(0/1/0/0/0/)	0.33	0.87
(0/0/1/0/0/)	0.33	3.22
(2/0/0/0/0/)	0.66	0.29
(1/1/0/0/0/)	0.66	0.34
(0/2/0/0/0/)	0.66	0.82
(0/0/2/0/0/)	0.66	3.00
(3/0/0/0/0/)	1.00	0.39
(0/3/0/0/0/)	1.00	1.01
(1/1/1/0/0/)	1.00	1.23
(0/0/3/0/0/)	1.00	2.88
(0/0/2/1/0/)	1.00	3.51

Esta Tabla indica que, para la concentración de 0.33 MC, el átomo de Cu prefiere incorporarse en la primera monocapa de Ga, esto es, (1/0/0/0/0/). La energía para la configuración de Cu en la segunda monocapa (0/1/0/0/0/) es superior por 0.67 eV, con respecto a (1/0/0/0/0/). A medida que se incrementa la concentración de Cu a 0.66 MC, la configuración más estable tiene todos los átomos de Cu en la primera monocapa de Ga (2/0/0/0/0/). Para la incorporación de 1.00 MC de Cu, la configuración (3/0/0/0/0/) es la estructura energéticamente más estable con respecto a otras configuraciones con la misma concentración de Cu. En general, para la incorporación de Cu en la bicapa contraída de Ga, las impurezas de Cu prefieren la sustitución de sitios de Ga en la monocapa superior, indicando que es poco probable una migración de Cu hacia monocapas inferiores de Ga.

### 3.4. Energía superficial

A partir de los resultados de energía total para la adsorción e incorporación, encontramos la energía de formación relativa para GaN(0001):Cu como una función del potencial químico del galio  $\mu_{Ga}$ . Puesto que la estequiometría de la superficie no es la misma para todas las configuraciones estudiadas, las energías de formación dependen del potencial químico de las especies atómicas en exceso. La energía de formación relativa se escribe como [54]:

$$E_f = E_{total}^{sist} - E_{total}^{ref} - \Delta n_{Ga} \mu_{Ga} - \Delta n_N \mu_N - \Delta n_{Cu} \mu_{Cu} \quad (3)$$

donde  $E_{total}^{sist}$  es la energía total de la configuración considerada,  $E_{total}^{ref}$  es la energía total de la configuración de referencia, en este caso la superficie limpia GaN(0001),  $\mu_i$  es el potencial químico de la  $i$ -ésima especie atómica y  $\Delta n_N$  es el exceso o defecto de átomos de Cu con respecto a la especie de referencia; definiciones similares se emplean para  $\Delta n_{Ga}$  y  $\Delta n_N$ . En equilibrio, el potencial químico de una especie dada es igual en todas las fases que están en contacto. Esto se puede emplear para imponer restricciones sobre los posibles valores de equilibrio. En particular, podemos asumir que la superficie está en equilibrio con el GaN en volumen, de manera que  $\mu_{GaN(vol)} = \mu_{Ga} + \mu_N$ , donde  $\mu_{GaN(vol)}$  es el potencial químico del GaN en volumen. Otra restricción es que el potencial químico de cada especie atómica debe ser lo suficientemente bajo para evitar la formación de fases indeseables;  $\mu_{Ga} \leq \mu_{Ga(vol)}$ , evita la formación de gotas de Ga;  $\mu_N \leq \mu_{N_2(mol)}$ , evita la descomposición de GaN;  $\mu_{Cu} \leq \mu_{Cu(vol)}$  y  $\mu_{Cu} \leq \mu_{Cu(Cu_3Nvol)}$ , evita la formación de Cu y precipitaciones  $Cu_3N$ , respectivamente. Con las restricciones anteriores, la energía de formación relativa es una función de  $\mu_{Ga}$ . En el rango termodinámicamente permitido de  $\mu_{Ga}$ , tenemos según [55]

$$\mu_{Ga(vol)} + \Delta H_f^{GaN} \leq \mu_{Ga} \leq \mu_{Ga(vol)} \quad (4)$$

donde  $\mu_{Ga(vol)}$  es el potencial químico del Ga en volumen y  $\Delta H_f^{GaN}$  es el calor de formación de GaN; el límite inferior corresponde a condiciones ricas en N y similarmente, el límite superior corresponde a condiciones ricas en Ga.

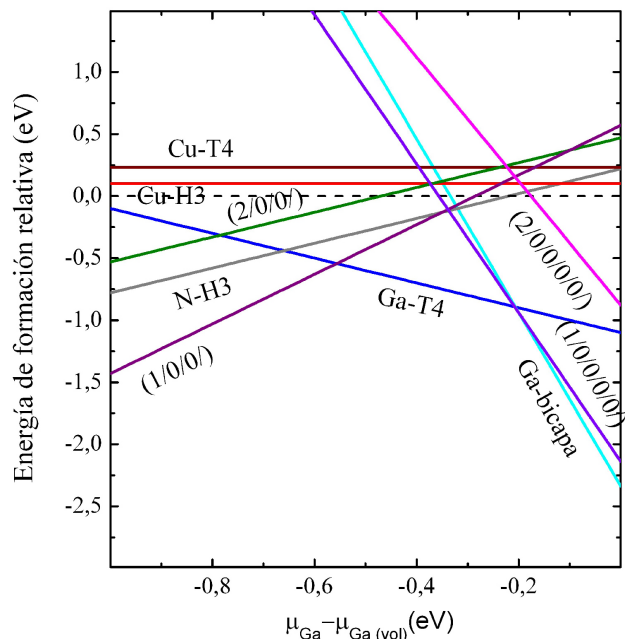


FIGURA 5. (Color online) Energía de formación relativa para la adsorción e incorporación de cobre en función del potencial químico de Ga. Se presenta el caso de  $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu(vol)}}$ . El cero de energía corresponde a la superficie limpia GaN(0001).

En la Fig. 5, se muestran las energías de formación relativa para la adsorción e incorporación de átomos de Cu sobre la superficie GaN(0001): reconstruida Ga-T4 y bicapa contraída de Ga. En este estudio se considera que el crecimiento de GaN es el proceso dominante mientras que el dopaje de Cu juega un papel secundario, lo cual permite ajustar el potencial químico de Cu  $\mu_{\text{Cu}}$  a cierto valor fijo. En este caso, para concentraciones ricas en Cu, se ajustó el valor para el potencial químico de Cu al encontrado para su fase en volumen, es decir,  $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu(vol)}} = \mu_{\text{Cu-fcc}}$ . Como se observa en la Fig. 5, bajo condiciones moderadas de N ( $\mu_{\text{Ga}} < -0.65 \text{ eV} + \mu_{\text{Ga(vol)}}$ ) la configuración (1/0/0) es la estructura energéticamente más favorable. Bajo condiciones moderadas de Ga, la configuración (1/0/0) es la estructura energéticamente más favorable en el rango ( $-0.65 \text{ eV} < \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(vol)}} < -0.55 \text{ eV}$ ) y la adsorción de Ga en la posición T4 es la reconstrucción superficial energéticamente más estable en el rango ( $-0.55 \text{ eV} < \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(vol)}} < -0.2 \text{ eV}$ ) [21,22]. Estos resultados indican que, bajo estas condiciones de crecimiento, la adsorción no es favorable energéticamente y la configuración (1/0/0) para la incorporación de Cu es favorable energéticamente en el rango ( $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(vol)}} < -0.55 \text{ eV}$ ). Por otro lado, bajo condiciones extremas en Ga ( $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(vol)}} > -0.2 \text{ eV}$ ) la bicapa contraída de Ga es ligeramente más favorable con respecto a la incorporación de Cu en esta bicapa.

### 3.5. Propiedades electrónicas

En la Fig. 6(a), se muestra la proyección de la densidad de estados (pDOS) de la superficie limpia relajada GaN(0001)-

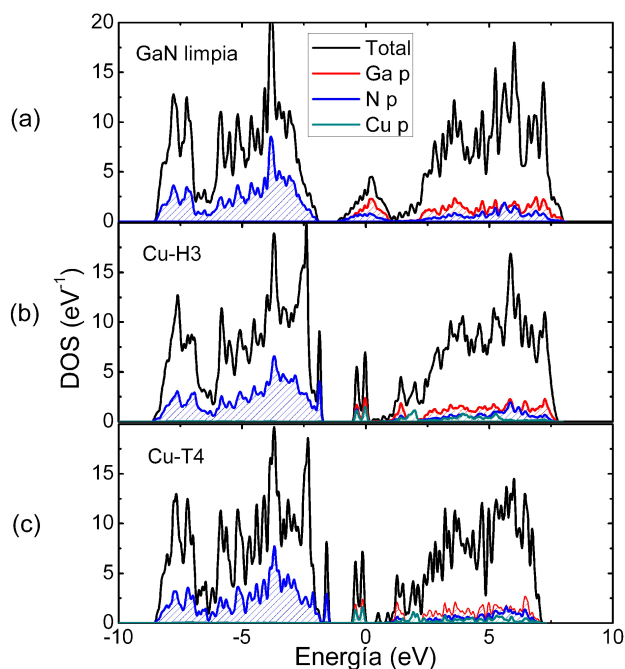


FIGURA 6. (Color online) Densidad de estados para (a) la superficie limpia GaN(0001), (b) reconstrucción Cu-H3  $2 \times 2$ , (c) reconstrucción Cu-T4  $2 \times 2$ . Se muestran las contribuciones de los átomos de Ga y N en las dos primeras bicapas, y de las impurezas de Cu, áreas sombreadas en rojo, azul y verde respectivamente. La curva de color negro corresponde a la densidad de estados total del sistema correspondiente. El cero de la energía se referencia como el nivel de Fermi.

$2 \times 2$ . Se observa, al nivel de Fermi, una banda parcialmente llena debida principalmente a la contribución de los estados superficiales de los átomos de Ga de la bicapa superior de la superficie; Zywietz *et al.* [56] también encontraron estos resultados. La Fig. 6(b), muestra la pDOS del ad-átomo de Cu, y de los átomos superficiales de Ga para la reconstrucción Cu-H3  $2 \times 2$ . En este caso, algunos enlaces libres de los átomos de Ga en la superficie se saturan por la adsorción de Cu, reduciendo así el ancho de banda de los estados parcialmente llenos cerca al nivel de Fermi.

En la reconstrucción Cu-H3, el ad-átomo de Cu está cerca a tres átomos de Ga en la superficie y se enlaza con éstos. Esta reconstrucción resulta en una superficie metálica, como fue observado experimentalmente por Rajagopal *et al* [13], con un conjunto de dos estados superficiales que aparecen al nivel de Fermi. Los estados en la parte superior de la banda de valencia están bien localizados y totalmente ocupados principalmente por estados del ad-átomo de Cu, y en menor proporción por estados de los átomos de Ga en la superficie. Los estados cerca al nivel de Fermi, corresponden a una banda parcialmente ocupada por los estados del ad-átomo de Cu, y los tres átomos de Ga en la superficie; estos estados provienen de los enlaces libres de la superficie limpia que fueron parcialmente saturados. Los estados más bajos en la parte inferior de la banda de conducción se encuentran desocupados, y surgen principalmente de los enlaces libres del átomo de Ga

restante, es decir, el átomo en la superficie que no está enlazado con el ad-átomo de Cu. Un comportamiento muy similar se observa en la Fig. 6(c), para la DOS parcial de la reconstrucción Cu-T4  $2 \times 2$ .

En ambas reconstrucciones, la adsorción de Cu produce una modificación significativa de las propiedades electrónicas de la superficie GaN(0001), lo cual resulta en una reducción del ancho de banda, debido a la localización de los estados semillenos cerca al nivel de Fermi.

#### 4. Conclusiones

Los cálculos de energía total muestran que un adsorbato de Cu sobre la superficie GaN(0001) prefiere el sitio de adsorción H3. La adsorción de Cu sobre el sitio T1 es energéticamente desfavorable debido al enlace débil Cu-Ga. En condiciones extremas de Ga, la estructura más estable corresponde a un modelo de bicapa de Ga lateralmente contraída. Para condiciones moderadas de Ga, la configuración (1/0/0)

es la estructura energéticamente más favorable en el rango  $-0.65 \text{ eV} < \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(vol)}} < -0.55 \text{ eV}$  y la adsorción de Ga en la posición T4 es la reconstrucción superficial energéticamente más estable en el rango  $-0.55 \text{ eV} < \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(vol)}} < -0.2 \text{ eV}$ . En condiciones moderadas de N, la estructura más estable corresponde a la configuración (1/0/0). Encontramos que la superficie limpia presenta un comportamiento metálico, debido principalmente a los orbitales  $p$  de los enlaces libres de los átomos de Ga presentes en la superficie GaN(0001). La adsorción de Cu induce cambios en la estructura electrónica de la superficie limpia GaN(0001), reduciendo el ancho de banda de los estados parcialmente llenos cerca al nivel de Fermi.

#### Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad de Córdoba, Colombia, por su apoyo financiero durante la realización de este trabajo.

1. J. K. Sheu, Y. K. Su, G. C. Chi, M. J. Jou y C. M. Shang, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3317.
2. F. D. Auret, S. D. Goodman, F. K. Koschnick, J. M. Spaeth, B. Beaumont y P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2173.
3. Y. K. Su, F. S. Juang y M. H. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **42** (2003) 2257.
4. H. Amano, M. Kito, X. Hiramatsu y I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1998) L2112.
5. H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov y M. Burns, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1363.
6. B. Heying *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2885.
7. C. Kruse, S. Einfeldt, T. Bottcher, D. Hommel, D. Rudloff y J. Christen, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3827.
8. B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Hauss, H. Riechert y J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 1855.
9. C. Adelman *et al.*, *J. Appl. Phys.* **91** (2000) 9638.
10. Lili Sun *et al.*, *Materials Letter* **63** (2009) 2574.
11. Lili Sun, Fawang Yan, Huixiao Zhang, Junxi Wang, Yiping Zeng, Guohong Wang y Jinmin Li, *Applied Surface Science* **256** (2009) 1361.
12. S. H. Liu, J. M. Hwang, Z. H. Hwang, W. H. Hung y H. L. Hwang, *Applied Surface Science* **212-213** (2003) 907-911.
13. V. Rajagopal Reddy, P. Koteswara Rao, *Microelectronic Engineering* **85** (2008) 470.
14. M. L. Schuette y Wu Lu, *Journal of Electronic Materials* **36** (2007) 420.
15. M. L. Schuette y Wu Lu, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 113702.
16. T. Zywietz, J. Neugebauer y M. Scheffler, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 487.
17. Q.Z. Xue *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 12604 (1999).
18. V.M. Bermudez, R. Kaplan, M.A. Khan y J.N. Kuznia, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2436.
19. S. Hao y Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 166101.
20. C. Ortega López, W. López y J. A. Rodríguez, *Applied Surface Science* **255** (2009) 3837.
21. R. Gonzalez-Hernandez, W. Lopez-Pérez, M.G. Moreno-Armenta y J.A. Rodríguez, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 195407.
22. R. González, W. López, C. Ortega López and M. G. Moreno-Armenta y J. A. Rodríguez, *Applied Surface Science* **256** (2010) 6495.
23. R. González, W. López y J. A. Rodríguez, *Applied Surface Science* **257** (2011) 6016.
24. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864.
25. W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
26. P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 395502; <http://www.quantum-espresso.org>
27. J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
28. V. Timon, S. Brand, S. J. Clark y R. A. Abram, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 17.
29. K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee y D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 10142.
30. H. Monkhorst y J. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
31. M. Methfessel y A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 3616.
32. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, y J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045 (1992).
33. N. E. Christensen y I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4397.
34. C. Stampfl y C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5521.
35. H. W. Hugosson, P. Korzhavyi, U. Jansson, B. Johansson, y O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 165116.

36. C. Stampft, y A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 64108.
37. A. Zoroddu and F. Bernardini y P. Ruggerone, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 045208.
38. M. Leszczynski *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 73.
39. K. Kim, W. R. L. Lambrecht y B. Segall, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 16310.
40. R. Miotto, G. P. Srivastava y A. C. Ferraz, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 3008.
41. C. G. Van de Walle y J. Neugebauer, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 066103.
42. K. Z. Xue *et al.*, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 12604.
43. A. R. Smith *et al.*, *Surf. Sci.* **423** (1999) 70.
44. K. Q. Xue *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82** 3074 (1999).
45. A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer y J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **79** 3934 (1997).
46. A. T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost y W. Schattke, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11577.
47. A. L. Rosa y J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 205346.
48. F. H. Wang, P. Kruger, y J. Pollman, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 035305.
49. A. L. Rosa y J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 205314.
50. A. A. Gokhalea, T. F. Kuecha, y M. Mavrikakis, *J. Cryst. Growth* **303** (2007) 493.
51. Jong-Han Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 032504.
52. C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernhole, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 9771.
53. J. E. Northrup and J. Neugebauer and R. M. Feenstra and A. R. Smith, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 9932.
54. Q. Sun, A. Selloni, T. H. Myers, and W. A. Doolittle, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 155337.
55. G. X. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 7649.
56. T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, J. Northrup, and C. G. V. de Walle, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3** (1998) 26.