

УДК 621.315.592

## Адсорбция калия на поверхности $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$

© М.Н. Лапушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 4 августа 2025 г.

Принята к публикации 4 августа 2025 г.

Проведен расчет адсорбции атомов калия на поверхности  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  с помощью метода функционала плотности. 2D слой  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  моделировался суперъячейкой  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$   $2 \times 2 \times 2$ , содержащей 10 бислоев  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . На релаксированной поверхности  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  атомы Ga расположены выше атомов Al. Показано, что адсорбция атомов K при покрытии 0.25 монослоя предпочтительна в мостиковой позиции, либо между поверхностными атомами Ga, либо между поверхностными атомами N. Адсорбция атомов калия формирует зону поверхностных состояний, электронная плотность которых локализована вблизи уровня Ферми.

**Ключевые слова:** AlGaN, калий, адсорбция, электронная структура.

DOI: 10.61011/FTP.2025.05.61467.7842

### 1. Введение

В настоящее время полупроводниковые устройства, созданные на основе нитридов III группы, нашли широкое применение. Среди них можно выделить материалы на основе соединений AlGaN различной стехиометрии. Полученные полупроводниковые устройства обладают хорошими термическими характеристиками, что позволяет использовать их при создании мощных транзисторов, изделий для СВЧ электроники, солнечно-слепых фотодиодов, биосенсоров и т. д. [1–4]. Изменение стехиометрии AlGaN позволяет изменять электронные свойства материала, что расширяет область их применения. Напыление атомов щелочных металлов на поверхность AlGaN изменяет состояние поверхности и ее электронные свойства, что позволит в будущем создавать различные сенсоры, а также использовать поверхность  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  с напыленным адсорбатом в качестве катализатора.

Адсорбция атомов щелочных металлов на поверхности  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  мало исследована. Имеются ранее проведенные расчеты [5–8], в которых изучалось воздействие адсорбированных атомов цезия на электронную структуру поверхности  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  и определялись оптимальные положения адсорбированных атомов. В работах рассматривалось 4 покрытия Cs: 0.25, 0.50, 0.75 и 1.0 монослоя (ML) цезия. В работе [5] рассчитана адсорбция атомов Cs на поверхности 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$ , допированного Mg и состоящего из 6 бислоев  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Адсорбция Cs предпочтительна в положении T4 (над атомом N): при покрытии 0.25 ML цезия энергия адсорбции  $E_{\text{ads}} = -1.251$  эВ, а при покрытии 1.0 ML  $E_{\text{ads}}$  уменьшается до значения  $-0.979$  эВ. В работе [6] рассчитана адсорбция атомов Cs на поверхности 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$ , состоящего

из 6 бислоев  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Адсорбция Cs при покрытии 0.25 ML практически не зависит от места адсорбции и  $E_{\text{ads}}$  равна  $-1.59$  эВ. При покрытии 1.0 ML адсорбция цезия предпочтительна в положении T4 с  $E_{\text{ads}} = -2.92$  эВ. В работе [7] рассчитана адсорбция атомов Cs на поверхности 2D слоя  $p$ -типа  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$ , состоящего из 6 бислоев  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Места адсорбции атомов Cs и значения  $E_{\text{ads}}$  те же, что и в работе [5], также авторы рассчитали совместную адсорбцию атомов Cs и O. Адсорбция Cs при покрытии 1 ML цезия предпочтительна в мостиковой позиции между атомами N, при этом  $E_{\text{ads}} = -2.636$  эВ. В работе [8] рассчитана адсорбция атомов Cs на поверхности нанопроволоки  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , состоящей из 6 гексагонов  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Показано, что предпочтительна адсорбция Cs в области мостиковой позиции между атомами N либо в мостиковой позиции между атомами N и Al. Энергия адсорбции равна  $-1.55$  и  $-1.20$  эВ для покрытия 0.25 и 1.0 ML цезия соответственно. Также была рассчитана полная и парциальная плотность состояний для поверхностного слоя и внутреннего гексагона  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Показано, что адсорбция Cs приводит к металлизации поверхности. В работе [7] показано, что возможно создание ультрафиолетовых фотокатодов на основе  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , активированного совместной адсорбцией цезия и кислорода.

Расчеты адсорбции других атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb) на поверхности 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  не проводились. В данной работе проведен расчет субмонослойной адсорбции атомов калия на поверхности двумерного слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  с помощью квантово-механического моделирования с целью выявления наиболее энергетически выгодных позиций адсорбции и изменения электронных свойств поверхности.

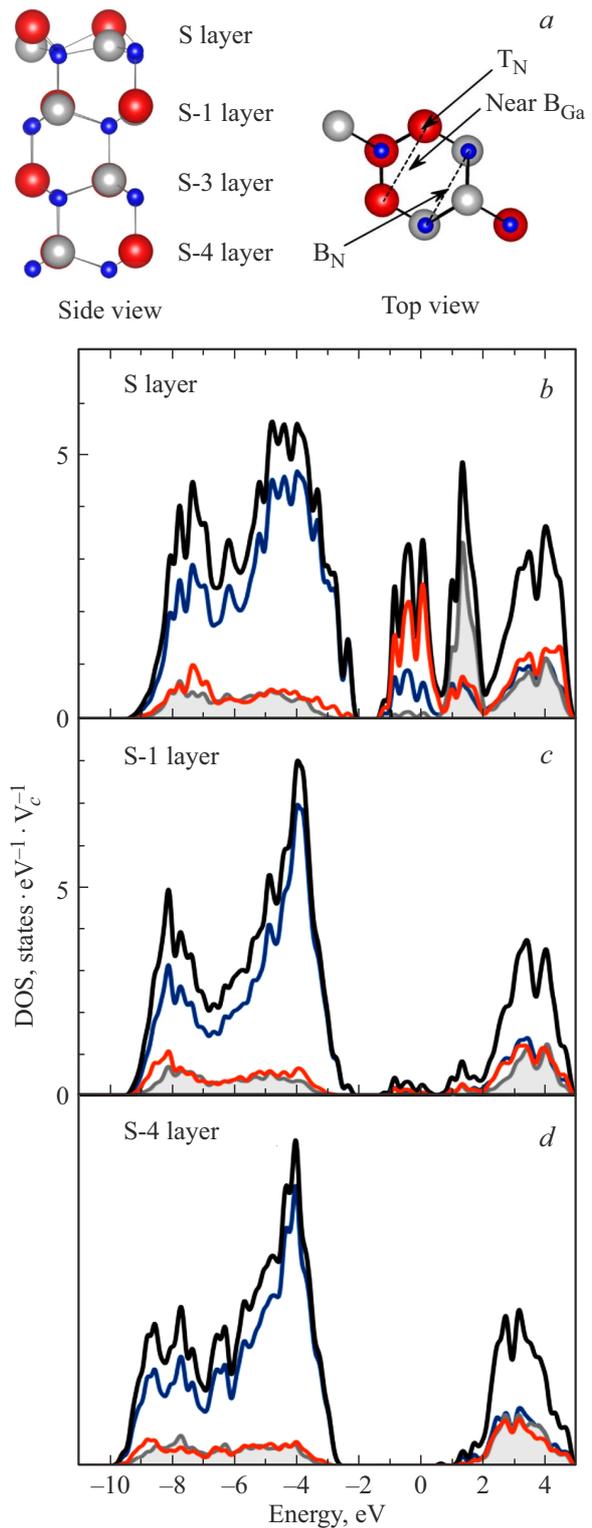
## 2. Детали расчета

В работе проведен расчет 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  с адсорбированным калием. 2D слой  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  моделировался 10-слойной пленкой, состоящей из бислоев  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Поверхностная ячейка состояла из 2 атомов Ga и Al, расположенных друг против друга, под которыми находятся атомы N. Релаксации подвергались только 4 верхних бислоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Положение остальных бислоев  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  было зафиксировано для моделирования объема  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Один атом K приходится на 4 поверхностных атома. Адсорбция атомов K была рассчитана для следующих высокосимметричных мест адсорбции: над поверхностными атомами Al, Ga, N (соответственно  $T_{\text{Al}}$ ,  $T_{\text{Ga}}$  и  $T_{\text{N}}$ ), в ямочной позиции (hollow), мостиковой позиции между атомами Ga ( $B_{\text{Ga}}$ ), между атомами N ( $B_{\text{N}}$ ) и между атомом Al и атомом Ga ( $B_{\text{AlGa}}$ ). Атомы K могли мигрировать к расчетному локальному минимуму. Расчет был выполнен из первых принципов в рамках теории функционала плотности, реализованной в пакете программ Quantum Espresso [9] с использованием обменно-корреляционного функционала, описанного в аппроксимации локальной плотности [10]. Релаксация параметров суперъчейки осуществлялась до тех пор, пока модули сил не оказывались  $< 10^{-4} \text{ Ry/Bohr}$ .

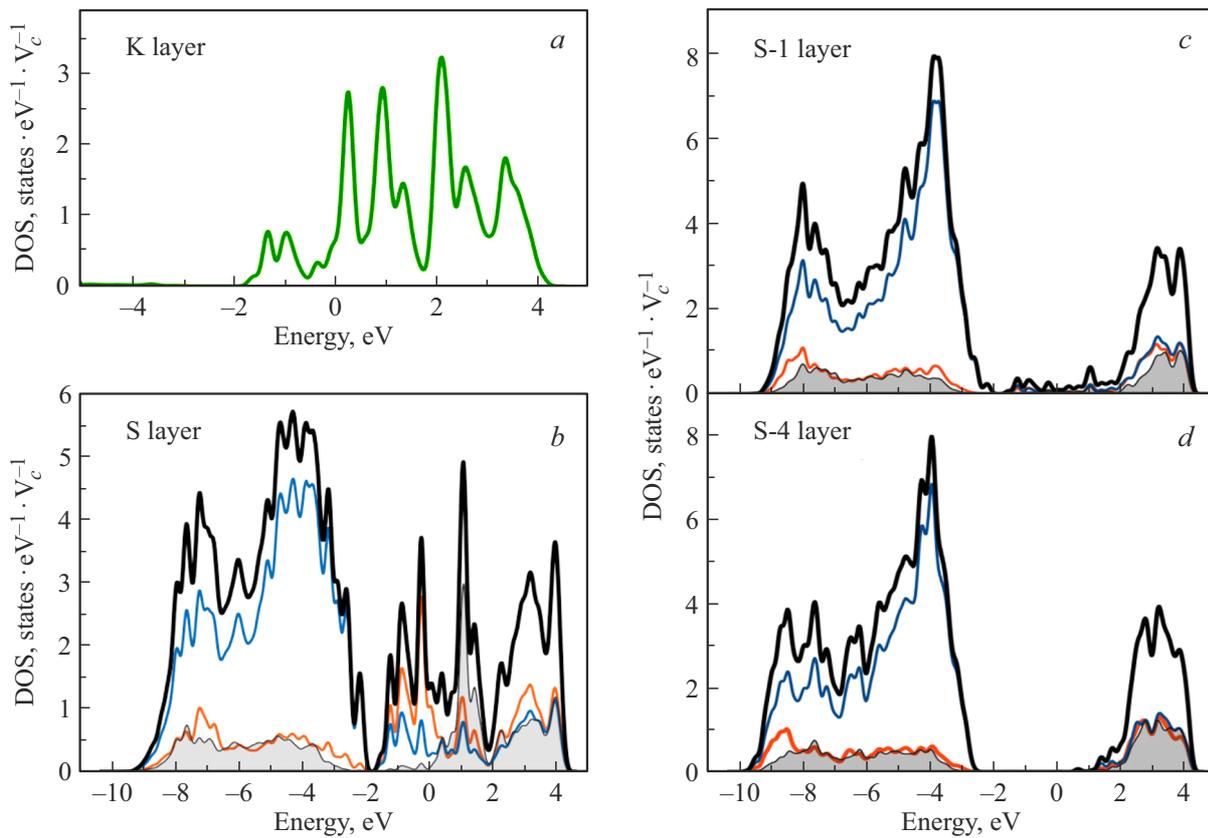
## 3. Результаты расчета

На чистой поверхности релаксированного 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  наблюдается реконструкция поверхности: поверхностные атомы Ga расположены на  $0.78 \text{ \AA}$  над поверхностными атомами Al, что качественно совпадает с результатами для  $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}(0001)$  [11]. Расстояние между атомами Al относительно плоскости атомов N в поверхностном слое равно  $0.28 \text{ \AA}$ . Для поверхностного бислоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  атомы Ga приподняты на  $0.11 \text{ \AA}$  над атомами Al (рис. 1, *a*).

На уровне Ферми ( $E_{\text{F}}$ ) образуется зона поверхностных состояний, сформированная в основном N  $2p$ - и Ga  $4sp$ -электронами со значительно меньшим вкладом Al  $3sp$ -электронов, что указывает на металлизацию поверхности. Пики поверхностных состояний расположены при энергиях:  $-0.87$ ,  $-0.66$  и  $0.02 \text{ эВ}$  (рис. 1, *b*). Валентная зона сформирована в основном N  $2p$ -электронами. Щель между максимумом валентной зоны и дном зоны поверхностных состояний ( $E_1$ ) равна  $0.40 \text{ эВ}$  (рис. 1, *b*). Для подповерхностного слоя (S-1) плотность поверхностных состояний резко уменьшается (рис. 1, *c*),  $E_1$  незначительно увеличивается до  $0.53 \text{ эВ}$ . Для четвертого от поверхности слоя (S-4) уже наблюдается широкая запрещенная зона шириной  $2.84 \text{ эВ}$  (рис. 1, *d*). Форма валентной зоны приобретает характерный для  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  вид с двумя максимумами, которые расположены относительно максимума валентной зоны при энергиях  $1.5$  и  $5.6 \text{ эВ}$  [12].



**Рис. 1.** Структура 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  (*a*): вид сбоку (side view) и вид сверху (top view). Красный шар — атом Ga, серый шар — атом Al, синий шар — атом N. Стрелками показаны энергетически устойчивые места адсорбции атомов K. Рассчитанная полная плотность состояний 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  для слоев S (*b*), S-1 (*c*) и S-4 (*d*).  $E_{\text{F}} = 0 \text{ эВ}$ .  $V_{\text{c}}$  — объем элементарной ячейки. Полная плотность состояний — черный цвет, N — синий цвет, Al — серый цвет с заливкой и Ga — красный цвет.



**Рис. 2.** Рассчитанная плотность состояний 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  с адсорбированным К. Полная плотность состояний для слоев: К (a) и  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  S (b), S-1 (c) и S-4 (d).  $E_F = 0$  эВ.  $V_c$  — объем элементарной ячейки. Полная плотность состояний — черный цвет, N — синий цвет, Al — серый цвет с заливкой, Ga — красный цвет и К — зеленый цвет.

Была рассчитана энергия адсорбции  $E_{\text{ads}}$  атомов К на релаксированной поверхности  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  для энергетически устойчивых мест адсорбции атомов К по следующей формуле:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{K/AlGa}} - E_{\text{AlGa}} - E_{\text{K}}), \quad (1)$$

где  $E_{\text{K/AlGa}}$  и  $E_{\text{AlGa}}$  — полные энергии поверхности с адсорбированным К и без него,  $E_{\text{K}}$  — полная энергия атома К. Если  $E_{\text{ads}}$  отрицательна, то это означает, что процесс адсорбции является экзотермическим химическим процессом, и адсорбционная система стабильна. Также было определено расстояние между адсорбированным атомом К и плоскостью атомов N в поверхностном слое. Релаксация 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  приводит к тому, что не все симметричные точки мест адсорбции совпадают с локальными минимумами системы, как в случае адсорбции Cs на  $\text{GaN}(0001)$  [13]. Позиция  $V_{\text{Al}}$  близка к позиции  $V_{\text{Ga}}$  в рассчитываемой ячейке, и эти позиции отличаются всего на 0.03 Å. Окончательное место адсорбции калия ( $\text{Near}V_{\text{Ga}}$ ) смещено относительно позиции  $V_{\text{Ga}}$  на 0.098 Å в сторону ямочной позиции (рис. 1, a). Энергия адсорбции К равна  $-1.48$  эВ. Немного меньшее значение энергии адсорбции К, равное  $-1.42$  эВ, найдено для позиции  $V_{\text{N}}$ . Так-

же энергетически устойчивой позицией является позиция  $T_{\text{N}}$  с  $E_{\text{ads}} = -1.30$  эВ. Полученные значения энергии адсорбции атомов К на  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  близки к значениям, полученным при адсорбции атомов Cs [5–8]. В работах [5,6] показано, что предпочтительна адсорбция Cs в позиции  $T_{\text{N}}$  на поверхности 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$ . В настоящем расчете адсорбция атомов К в позиции  $T_{\text{N}}$  менее вероятна, чем в позиции  $\text{Near}V_{\text{Ga}}$ . Это различие можно связать с тем, что размер атома К меньше, чем атома Cs, и это позволяет атомам К занимать и другие места на поверхности 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$ .

Адсорбция атомов К в позиции  $\text{Near}V_{\text{Ga}}$  приводит к формированию ниже  $E_F$  зоны поверхностных состояний с двумя четко выраженными максимумами:  $-1.30$  и  $-0.92$  эВ (рис. 2, a). Также на  $E_F$  имеется поверхностная зона с максимумом при 0.28 эВ. Зона поверхностных состояний К сформирована из гибридных  $4sp$ -состояний К. Пики поверхностных состояний в слое S смещаются к меньшим энергиям:  $-1.32$ ,  $-0.99$  и  $-0.33$  эВ. Щель между максимумом валентной зоны и дном зоны поверхностных состояний исчезает для слоев S и S-1 (рис. 2, b и c). Для подповерхностного слоя (S-1) плотность поверхностных состояний резко уменьшается (рис. 2, c). Влияние адсорбированного

слоя атомов К на электронную структуру 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  уже для слоя S-3 практически исчезает. Для четвертого от поверхности слоя (S-4) уже наблюдается широкая запрещенная зона шириной 2.75 эВ (рис. 2, *d*). На форму валентной зоны  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  адсорбция К не оказывает влияния. В работах [5–7] приведены результаты расчетов только полной плотности состояний, для которой влияние адсорбата незначительно и зависит от толщины 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Только в работе [8] приведено влияние адсорбированного Cs на поверхностный слой нанопроволоки  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , результаты которой качественно совпадают с результатами настоящей работы: адсорбция Cs или К приводит к сдвигу поверхностных состояний  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  к меньшим энергиям и вблизи  $E_F$  формируется зона поверхностных состояний Cs или К.

Адсорбированный К взаимодействует с поверхностью  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  посредством химической связи, формируемой между валентными электронами Ga и К. Происходит увеличение электронной плотности в области связи между атомами Ga в мостиковой позиции и, соответственно, уменьшение электронной плотности около атома К.

#### 4. Заключение

Показано, что на чистой релаксированной поверхности  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  поверхностные атомы Ga смещены вверх относительно поверхностных атомов Al на 0.78 Å. На уровне Ферми образуется зона поверхностных состояний, сформированная в основном N 2*p*- и Ga 4*sp*-электронами со значительно меньшим вкладом Al 3*sp*-электронов, что указывает на металлизацию поверхности. Показано, что субмонослойное покрытие атомов К на поверхности 2D слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  сопровождается изменениями электронной структуры поверхностного и приповерхностных слоев  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Адсорбция атомов К приводит к формированию калиевой зоны поверхностных состояний, локализованных около  $E_F$ . Атомы К адсорбируются вблизи мостиковой позиции между атомами Ga либо в мостиковой позиции между атомами N, при этом энергия адсорбции отличается в этих позициях на несколько сотых эВ.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] K.T. Upadhyay, M.K. Chattopadhyay. *Mater. Sci. Eng. B*, **263**, 114849 (2021). DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114849
- [2] Y. Huang, Y. Li, D. Xiang. *IEEE Access*, **12**, 131188 (2023). DOI: 10.1109/ACCESS.2023.3348273
- [3] Z. Wang, G. Wang, X. Liu, S. Wang, T. Wang, S. Zhang, J. Yu, G. Zhao, L. Zhang. *J. Mater. Chem. C*, **9**, 17201 (2021). DOI: 10.1039/D1TC04022G
- [4] A.M. Bhat, R. Poonia, A. Varghese, N. Shafi, C. Periasamy. *Micro Nanostruct.*, **176**, 207528 (2023). DOI: 10.1016/j.micrna.2023.207528.
- [5] Y. Ji, J. Wang, Y. Du. *Eur. Phys. J. B*, **96**, 59 (2023). DOI: 10.1140/epjb/s10051-023-00530-1
- [6] Y. Ji, L. Bian, N. Liu, J. Wang, C. Wang, Y. Du, Y. Liu. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **138**, 106255 (2022). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106255
- [7] Y. Ji, J. Wang, X. Chao, Y. Du. *Mater. Sci. Eng. B*, **297**, 116773 (2023), DOI: 10.1016/j.mseb.2023.116773
- [8] S. Xia, Y. Wang, Y. Diao, H. Shi, C. Kan, D. Shi. *Results Phys.*, **53**, 106957 (2023). DOI: 10.1016/j.rinp.2023.106957
- [9] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (39), 395502 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [10] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23** (10), 5048 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048
- [11] Y. Ji, J. Wang, Y. Liu. *Mater. Sci. Eng. B*, **271**, 115296 (2021). DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115296
- [12] L.C. Duda, C.B. Stagaescu, J. Downes, K.E. Smith, D. Korakakis, T.D. Moustakas, J. Guo, J. Nordgren. *Phys. Rev. B*, **58** (4), 1928 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.1928
- [13] Y. Du, B. Chang, X. Wang, J. Zhang, B. Li, M. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **258** (19), 7425 (2012). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.04.055

Редактор А.Н. Смирнов

#### Adsorption of potassium on the surface of $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$

M.N. Lapushkin

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The calculation for the adsorption of potassium atoms on the  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  surface was performed using the density functional method. The 2D layer of  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  was modeled by the  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$   $2 \times 2 \times 2$  supercell containing 10 bilayers of  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . On the relaxed  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}(0001)$  surface, the Ga atoms are located above the Al atoms. It is shown that the adsorption of K atoms at a coverage of 0.25 monolayers is preferable in the bridge position either between the surface Ga atoms or between the surface N atoms. The adsorption of potassium atoms forms a surface states zone, the electron density of which is localized near the Fermi level.