

AlN、GaN 立方晶体的静态性质和 AlN/GaN 异质结的价带偏移

何国敏 郑永梅 王仁智
(厦门大学物理系, 361005)
19951030 收稿, 19960206 收改稿

提要 采用 LMTO 能带从头计算方法, 计算了闪锌矿(立方)结构 AlN 和 GaN 的静态性质; 用平均键能方法, 预言了 AlN 与 GaN 自由应变生长、以 AlN 为衬底和以 GaN 为衬底等三种不同应变状态下 AlN/GaN 应变层异质结的 ΔE_v 值; 最后, 采用超原胞 $(\text{AlN})_n(\text{GaN})_n(001)$, ($n=1, 3, 5$) 界面自洽计算方法, 考察了超晶格中平均键能 E_m 的“对齐”程度和验证了价带偏移 ΔE_v 计算结果的准确性。

关键词 静态性质 应变层异质结 价带偏移
中图分类号: TN304.054

The Static Properties of AlN and GaN, and the Valence-band Offsets of AlN/GaN Heterojunction

He Guomin Zheng Yongmei Wang Renzhi
(Department of Physics, Xiamen University, 361005)

Abstract: The static properties of cubic AlN and GaN (zinc-blende structure) are calculated by ab initio LMTO method. Using average bonding energy method, the valence-band offsets of AlN/GaN strained layer heterojunction under three strained conditions (i. e. growing GaN layer on substrate of AlN, growing AlN layer on substrate of GaN, and AlN and GaN strained freely to form the heterojunction) are predicted. Finally, the calculated results of valence-band offsets ΔE_v and the “alignment” of average bonding energy E_m in strained layer superlattice $(\text{AlN})_n(\text{GaN})_n(001)$, ($n=1, 3, 5$) are verified by supercell self-consistent calculation.

Key Words: Static Properties Strained Layer Heterojunction Valence-band Offsets

1 引 言

目前, AlN 和 GaN 这两种半导体材料受到普遍重视, 它们的禁带比 Si、Ge、GaAs 等都宽 (AlN 和 GaN 禁带宽度的实验值分别为 6.3 和 3.5 eV); 由于 N 原子的作用, 它们的键长比

• 福建省自然科学基金资助项目

AlAs 和 GaAs 小;热导率相当高(AlN 高达 300 W/mK)。这些性质和金刚石很相似,在蓝绿、紫外等短波的光电器件以及大功率、耐高温器件的研制中,这两种材料的应用前景相当广阔,随着现代材料生长技术的进步,已能生长出 AlN 和 GaN 晶体,最近也能在 AlN 表面生长 GaN 层^[1]。许多能带从头计算方法也被用于它们体性质的研究^[2-7],但是,对这两种材料构成应变层超晶格(SLS)、应变层异质结的研究还很少,对于立方晶体的 AlN/GaN 应变层异质结的价带偏移 ΔE_v 值,目前还没有见到有关的实验和理论计算结果。

异质结的价带偏移 ΔE_v 值是决定量子阱和超晶格特性的一个重要物理量,是设计量子阱和超晶格器件的主要依据之一。文中围绕着 AlN/GaN 异质结价带偏移 ΔE_v 值的研究和预言,进行了以下几方面的理论计算研究工作:(1)采用改进计算效率的 LMTO 能带从头计算方法^[8],计算了立方结构 AlN 和 GaN 晶体的静态性质,包括结合能 E_{coh} ,平衡晶格常数 a_0 ,体模量 B_0 ,体模量的压强微商 B_0' ,从而考察了该能带计算方法的准确性;(2)采用以平均键能 E_m 为参考能级的价带偏移 ΔE_v 的理论计算方法(简称平均键能方法^[9]),研究了以 AlN 为衬底、以 GaN 为衬底和 AlN 与 GaN 自由应变生长三种不同应变状态下应变层异质结 AlN/GaN 的 ΔE_v 值;(3)因为目前尚未见到应变层异质结 AlN/GaN ΔE_v 值研究结果的有关报导,为检验本文对 ΔE_v 值理论预言的可靠性,又采用更严格而计算量很大的超原胞界面自洽计算方法,研究了应变层超晶格 $(\text{AlN})_n(\text{GaN})_n(001)$, ($n=1, 3, 5$) 的能带结构和价带偏移 ΔE_v 值,考察了超晶格中分子层平均键能 E_m 的“对齐”情况,估计了平均键能方法的准确性。

2 闪锌矿结构 AlN 和 GaN 晶体的静态性质

在静态性质的研究中,采用改进计算效率的 LMTO 能带计算方法^[8]和局域密度理论,计算了原胞总能 E_{tot} 随原胞体积 V 的变化关系。由 $E_{\text{tot}}-V$ 关系曲线的总能最小值确定平衡晶格常数 a_0 ,而体模量 B_0 ,体模量的压强微商 B_0' 分别由下列关系式计算:

$$B_0 = - (Vd^2E_{\text{tot}}/dV^2)_{V_0} \quad (1)$$

$$B_0' = - \left(1 + \frac{Vd^3E_{\text{tot}}/dV^3}{d^2E_{\text{tot}}/dV^2} \right)_{V_0} \quad (2)$$

在闪锌矿结构 AlN 和 GaN 晶体的能带和总能的自洽计算中采用 10 个特殊 K 点,原胞中添加两个空球,空球与原子球取相同体积,Ga 原子球的 3d 态作价电子态处理,其余各原子球和空球处于较高能量的未填充价电子的 d 轨道,采用微扰法计入矩阵元的计算中^[8]。表 1 列出了闪锌矿结构 AlN 和 GaN 晶体静态性质的本文计算结果以及其它理论计算结果和实验值。图 1 画出了闪锌矿结构 AlN、GaN 的能带结构。从图中可以看到 AlN 是间接带隙,而 GaN 是直接带隙。

从表 1 可以看出,对于 E_{coh} 值,AlN 还没有其它计算结果和实验值,GaN 的本文计算值落在其它方法计算结果之间;对于 a_0 ,本文计算结果与其它计算方法的计算结果以及实验结果都比较接近;对于 B_0 、 B_0' ,本文计算结果与其它计算方法的计算结果虽然有些差别,但差别不算太大。这些计算结果表明,改进计算效率的 LMTO 方法是一种很有实用价值的第一原理能带计算方法。

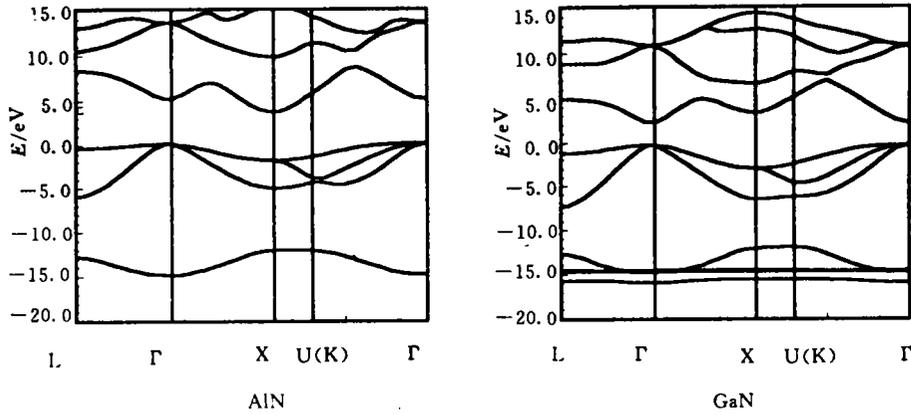


图1 闪锌矿结构 AlN, GaN 的 LMTO 能带结构

Fig. 1 The LMTO band structures of AlN and GaN in zinc-blende structure

表1 闪锌矿结构 GaN 和 AlN 的静态性质:包括结合能 E_{coh} , 平衡晶格常数 a_0 , 体模量 B_0 , 体模量的压强微商 B_0' 的本文计算结果, 及其它理论计算结果和实验值

Tab. 1 The calculated cohesive energy E_{coh} , the equilibrium lattice constants a_0 , bulk modulus B_0 , and pressure derivative of the bulk modulus B_0' for AlN and GaN in zinc-blende structure. Other calculated results and experiment values are also included

	AlN			GaN		
	this calc.	other calc.	expt.	this calc.	other calc.	expt.
E_{coh}/eV	12.5			9.7	$8.2^{[5]}, 10.8^{[4,7]}$	
a_0/nm	0.437	$0.437^{[2]}, 0.442^{[3]}$		0.453	$0.446^{[2]}, 0.445^{[3]}$	0.454
B_0/GPa	227	$215^{[2]}, 195^{[3]}$		187	$184^{[2]}, 195^{[3]}, 201^{[7]}$	
B_0'	4.2	$4.0^{[2]}$		5.52	$4.6^{[2]}, 3.64^{[6]}, 3.9^{[7]}$	

3 平均键能方法对 AlN/GaN 应变层异质结价带偏移 ΔE_v 值的预言

平均键能方法是通过 A 材料和 B 材料的能带 $E_n(k)$ 和平均键能 E_m 的计算, 由平均键能 E_m “对齐”和能带参数 $E_{mv} (= E_m - E_v)$ 确定 A/B 异质结价带偏移值的方法^[9]。具体计算过程如下:

3.1 AlN, GaN 应变层的晶格常数和能带结构 $E_n(k)$ 的计算

AlN 和 GaN 晶体的晶格常数分别是 0.473 和 0.453 nm, 其失配量为 3.5%, 当它们沿 (001) 方向生长应变层异质结时, 在界面方向上的不同晶体 (AlN, GaN) 的晶格常数 a_{\parallel} 将发生拉伸或压缩而趋于相同, 同时垂直于界面方向上的晶格常数 a_{\perp} 也相应地变化, 如果 AlN 层和 GaN 层的厚度分别为 h_1 和 h_2 , 应变层的晶格常数为:

$$a_{\parallel} = \frac{a_1 G_1 h_1 + a_2 G_2 h_2}{G_1 h_1 + G_2 h_2} \quad (3)$$

$$a_{\perp} = a_i \left[1 - D_i \left(\frac{a_{\parallel}}{a_i} - 1 \right) \right] \quad (4)$$

其中 $i=1,2$, 分别代表 AlN 和 GaN 材料, a_i 是未形变时的晶格常数, G_i 是切变模量:

$$G_i = 2(C_{11} + 2C_{12})(1 - D_i/2) \quad (5)$$

常数 D_i 由晶体的弹性系数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 决定。在沿(001)方向单轴压力情况下,

$$D_i = 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \quad (6)$$

计算中考虑了三种不同的应变情况:(1)以 AlN 为衬底($h_1 \rightarrow \infty$)生长 GaN 外延层(简记为 AlN\GaN);(2)以 GaN 为衬底($h_2 \rightarrow \infty$)生长 AlN 外延层(简记为 AlN/GaN);(3)AlN 和 GaN 自由应变生长(且假设 $h_1 = h_2$, 简记为 AlN|GaN)。利用 AlN 和 GaN 晶体的晶格常数 a_i 、弹性模量 C_{11} 、 C_{12} , 由式(3)–(6)计算得到上述三种不同应变情况的应变层的晶格常数 a_{\parallel} 和 a_{\perp} 值列于表 2。

对于表 2 两种晶体的不同应变层体材料, 采用改进计算效率的 LMTO 方法^[8]计算它们的能带结构 $E_n(k)$ 和平均键能 E_m 值。能带计算中, 基矢为: $a_1 = (1/2, 1/2, 0)a_{\parallel}$, $a_2 = (-1/2, 1/2, 0)a_{\parallel}$, $a_3 = (0, 0, 1)a_{\perp}$, 原胞中包含 AlN(或 GaN)的两个分子层[也就是 $(\text{AlN})_2(001)$ 或 $(\text{GaN})_2(001)$]有 4 个原子球和 4 个空球, 原子球和空球采用相同体积, 且都计及 s、p、d 态, Ga 原子球的 3d 电子(浅 d 态)作为价电子态处理, 其它原子球和空球的 d 态(即空 d 态)都用微扰法计入矩阵元的计算中。由此得到的 AlN 能带结构中有 8 个价带, GaN 能带结构中有 18 个价带(包含 10 个主要由 d 态构成的能带)

3.2 AlN、GaN 应变体材料的平均键能 E_m 、能带参数 E_m 和价带偏移 ΔE_v

由上述 AlN 和 GaN 应变体材料能带结构 $E_n(k)$ 的计算结果, 采用下列式子计算它们的成键态能量 E_b , 反成键态能量 E_a 和平均键能 E_m :

$$E_b = \frac{1}{8N} \sum_{n=1}^8 \sum_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad (7)$$

$$E_a = \frac{1}{8N} \sum_{n=9}^{16} \sum_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad (8)$$

$$E_m = (E_a + E_b)/2 \quad (9)$$

对于 AlN, 式(7)的 $n=1-8$ 是以 sp^3 杂化为主的 8 个价带, 式(8)的 $n=9-16$ 是以 sp^3 杂化为主的 8 个最低导带; 对于 GaN, 在式(7) E_b 的计算中, 必须根据价带的分波态密度的计算结果, 从 18 个价带中扣除 10 个以 d 态为主的能带, 才是式(7)计算中的 8 个以 sp^3 杂化为主的价带。

上述各种不同应变体材料的能带自洽计算和平均键能计算都采用 3 个特殊 K 点。由能带的价带顶 E_v 和平均键能 E_m 计算结果得到能带参数 $E_m (= E_m - E_v)$ 值, 最后, 根据异质结中平均键能 E_m “对齐”由下式确定异质结的价带偏移值:

$$\Delta E_v = [E_m(A) - E_v(A)] - [E_m(B) - E_v(B)] \quad (10)$$

表 2 列出各个应变体材料 E_m 和 E_m 的计算结果和异质结 ΔE_v 值计算结果。

表2 AlN、GaN 晶格常数、弹性模量和不同应变状态下应变层体材料的 $a_{//}$ 、 a_{\perp} 、 E_m 、 E_{vm} 和构成应变层异质结后的 ΔE_v 的计算结果

Tab. 2 The lattice constant and elastic modulus of AlN and GaN, the calculated results of $a_{//}$, a_{\perp} , E_m , E_{vm} and ΔE_v .

	bulk		AlN as substrate		strain freely		GaN as substrate	
	AlN	GaN	AlN\GaN		AlN GaN		AlN/GaN	
a/nm	0.437	0.453						
$C_{11}/10^{10}Pa$	3.45	2.96						
$C_{12}/10^{10}Pa$	1.25	1.30						
$a_{//}/nm$			0.437	0.437	0.435	0.435	0.453	0.453
a_{\perp}/nm			0.437	0.467	0.432	0.461	0.425	0.453
E_v/eV			0.17	0.18	0.05	0.00	-0.13	-0.27
E_m/eV	3.37	1.79	3.32	2.05	3.13	1.86	2.85	1.57
E_{vm}/eV	3.15	2.00	3.15	1.87	3.07	1.86	2.98	1.84
$\Delta E_v/eV$			1.28		1.21		1.14	

4 界面自洽计算及对 E_m “对齐”程度和 ΔE_v 计算结果准确性的估计

因目前还没有可供检验上述 ΔE_v 值计算结果的实验值,有必要进一步考察平均键能方法对 ΔE_v 值理论预言的可靠性。笔者采用人们认为更严格的,但计算量很大的超原胞界面自洽计算方法,研究自由应变生长的 $(AlN)_n(GaN)_n(001)$, ($n=1,3,5$) 三种不同层厚的超晶格的能带结构,并采用冻结势近似计算其价带偏移 ΔE_v 和各分子层的平均键能 E_m 。能带计算中,应变层超晶格的平行晶格常数 $a_{//}$ 和垂直晶格常数 a_{\perp} 由式(3)–(6)得到(结果见表3)。所采用的能带计算方法、能带计算中空球设置方案和 d 态处理方法及冻结势近似下的平均键能计算等,均与上述应变体材料的计算相同。表3中 E_m 栏是超晶格中两个体内分子层(分别是 $n=1,3$ 和 5 超晶格的第一、第二、第三分子层)的平均键能的计算结果。 ΔE_v 栏是超晶格中两个体内分子层之间的价带偏移值(也就是界面自洽方法的 ΔE_v 值计算结果)。

表3 应变层超晶格 $(AlN)_n(GaN)_n(001)$, ($n=1,3,5$) 的晶格常数 $a_{//}$ 、 a_{\perp} , 体内分子层的平均键能 E_m 、能带参数 E_{vm} 和价带偏移值 ΔE_v 的计算结果

Tab. 3 The calculated $a_{//}$, a_{\perp} , E_m , E_{vm} , and ΔE_v of $(AlN)_n(GaN)_n(001)$, ($n=1,3,5$)

	$(AlN)_1(GaN)_1$	$(AlN)_3(GaN)_3$	$(AlN)_5(GaN)_5$
$a_{//}/nm$	0.435	0.435	0.435
a_{\perp}/nm	0.446 5	$3 \times 0.446 5$	$5 \times 0.446 5$
E_m/eV	2.55 2.39	2.47 2.47	2.48 2.45
E_{vm}/eV	3.20 1.70	3.04 1.88	3.05 1.87
E_v/eV	-0.65 0.69	-0.57 0.59	-0.57 0.58
$\Delta E_v/eV$	1.34	1.16	1.15

由 A、B 体材料的能带参数 E_{vm} 和平均键能 E_m “对齐”确定 A/B 异质结 ΔE_v 值的平均键能方法[见式(10)],实质上包含着两个基本假设:其一是 A/B 异质结两侧 $E_m(A) = E_m(B)$ (简称异质结中 E_m “对齐”);其二是能带参数在构成异质结前后保持不变,也就是体材料中的 $E_{vm}(A)$ 值[或 $E_{vm}(B)$ 值]与异质结中的 $E_{vm}(A)$ 值[或 $E_{vm}(B)$ 值]分别相同。可见,平均键能方法的准确性取决于这两个基本假设是否成立。从表2与表3的 $a_{//}$ 和 a_{\perp} 数值可以看到,体材料自由

应变(表 2 的 AlN|GaN)与应变层超晶格 $(\text{AlN})_n(\text{GaN})_n(001)$, $(n=1, 3, 5)$ 的 a_{\parallel} 相同, 即层厚 $h_1=h_2$, 两者的应变状态相同, 因此, 可以从两者比较中看到 AlN 与 GaN 的 E_{m} 和 E_{vm} 值在构成 AlN/GaN 异质结前后的改变情况, 从表 2 看到, 自由应变体材料的 E_{m} 值为 3.13、1.86 eV, 两者之间的差值是 1.27 eV (见表 2), 而从表 3 可以看到, 在构成异质结的 $(\text{AlN})_n(\text{GaN})_n$ 和 $(\text{AlN})_n(\text{GaN})_n$ 超晶格中, 其体内分子层 (AlN) 和 (GaN) 的 E_{m} 值之间的差值都小于 0.03 eV. 异质结中平均键能 E_{m} “对齐”情况很好. 也就是说, 来自“对齐”基本假设引起的误差约为 0.03 eV; 从表 2 看到, 自由应变体材料 AlN 和 GaN 的 E_{vm} 值为 3.07 和 1.86 eV, 而表 E_{vm} 随着超晶格层厚增大 ($n=1, 3$ 到 5), 体内 (AlN) 和 (GaN) 分子层的 E_{vm} 值逐步趋近体材料的 E_{vm} 值, 在 $n=5$ 时, (AlN) 和 (GaN) 的 E_{vm} 值分别为 3.05 和 1.87 eV, 与上述体材料 E_{vm} 值的差别小于 0.02 eV, 由其引起的 ΔE_{v} 值计算误差不超过 0.02 eV.

上述计算和分析表明, 平均键能方法对 AlN/GaN 应变层异质结价带偏移 ΔE_{v} 值预言的准确性可以达到 ± 0.05 eV. 表 2 平均键能方法和表 3 界面自洽方法的 ΔE_{v} 值计算结果分别为 1.21 和 1.15 eV, 差值是 0.06 eV, 与上述分析结果基本符合.

从计算结果的分析可知, AlN/GaN 应变层异质结是 I 型能带排列, 图 2 画出了自由应变状态下价带偏移的示意图. 从本文的 ΔE_{v} 值 (1.28, 1.21, 1.16 eV) 可以看到, 应变作用对 ΔE_{v} 值的影响不大. 改变应变状态, ΔE_{v} 值的最大改变量为 0.14 eV. 如果 AlN 和 GaN 的带隙取实验值 (分别为 6.3, 3.5 eV), 可算出三种应变状态下的导带偏移分别为 1.52, 1.60, 1.68 eV, 因为 AlN 的带隙比 GaN 大得多, 所以三种状态下都是 I 型能带排列.

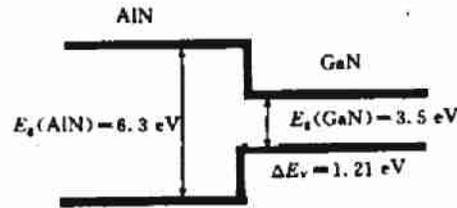


图 2 AlN|GaN 能带排列

Fig. 2 The band-off-set diagram for AlN|GaN

参 考 文 献

- 1 Sasaki T, Matsuoka T. *J Appl Phys*, 1995; **77**(1): 192
- 2 Christensen N E, Gorczyca I. *Phys Rev*, 1994; **B50**(7): 4 397
- 3 Miwa K, Fukumoto A. *Phys Rev*, 1993; **B48**(11): 7 897
- 4 Fiorentini Vincenzo, Methfessel Michael, Mchelfler Matthias. *Phys Rev*, 1993; **B47**(20): 13 353
- 5 Min B J, Chan C T, Ho K M. *Phys Rev*, 1992; **B45**(3): 1 159
- 6 Van Camp P E, Van Doren V E, Devreese J T. *Solid State Commun*, 1992; **81**: 23
- 7 Kim Kwiseon, Lambrecht W B L, Segall Benjamin. *Phys Rev*, 1994; **B50**(3): 1 502
- 8 王仁智, 黄美纯. 计算物理, 1990; **7**(1): 85
- 9 Ke S H, Wang R Z, Huang M C. *Phys Rev*, 1994; **B49**(15): 10 495



何国敏 (He Guomin) 男, 1969 年生. 现为厦门大学硕士生, 从事半导体物理与器件物理专业.



郑永梅 (Zheng Yongmei) 男, 1940 年生. 现为厦门大学副教授, 从事半导体物理与器件物理专业.