

# $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ 合金电子结构及光学性质的第一性原理研究

侯嘉慧, 贺达芳, 陈晶晶, 李春梅, 程南璞

西南大学材料与能源学部, 重庆 400715

**摘要** 基于密度泛函理论第一性原理的平面波超软赝势, 采用广义梯度近似及 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 03 (HSE03) 方法对能带及态密度进行修正, 研究了  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) 合金的晶体结构、电子结构和光学性质。结果表明, 随 P 含量的增加,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  晶格常数呈线性递增趋势,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.75, 1$ ) 属于立方晶系, 而  $\text{AlN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$  属于四方晶系。  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  带隙随 P 含量的增加呈先减后增趋势, AlN 和 AlP 是间接带隙半导体, 而  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) 属于直接带隙半导体。P 的存在破坏了 AlN 原本的本征值和简并态, 改变了电子能带结构。随 P 含量的增加,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  的光学性质曲线向低能区移动, 介电函数虚部的次强峰逐渐消失。  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  合金对紫外光具有较强吸收, P 的存在拓宽了可见光吸收范围。

**关键词** 材料;  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ ; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

**中图分类号** O474; O471.5; O472+.3 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201737.0516002

## First-Principles Study of Electronic Structure and Optical Property of $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ Alloys

Hou Jiahui, He Dafang, Chen Jingjing, Li Chunmei, Cheng Nanpu

*Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China*

**Abstract** Based on the plane-wave ultra-soft pseudo-potential in the first-principles of density functional theory and by using the generalized gradient approximation and the Heyd-Scuseria-Ernzerhof 03 (HSE03) method to correct the energy bands and density of states, the crystal structure, the electronic structure and the optical property of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) alloys are studied. The results show that the lattice constant of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  alloys increases linearly as the P component increases.  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.75, 1$ ) alloys are of the cubic system, while  $\text{AlN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$  alloy belongs to the tetragonal system. The band gap of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  alloys firstly decreases and then increases as the P component increases. AlN and AlP alloys are the indirect band gap semiconductors, while  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) alloys belong to the direct band gap semiconductors. The presence of P destroys the original eigenvalues and the degenerate states of AlN, and changes the electronic band structures. As the P component increases, the optical characteristic curves of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  move towards the low energy region, and the subsidiary strong peaks of the imaginary parts of dielectric functions gradually fade away.  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  alloys can absorb the ultraviolet light strongly and the presence of P can broaden the absorption region of visible light.

**Key words** materials;  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ ; first-principles; electronic structure; optical property

**OCIS codes** 160.4670; 160.4760; 160.6000

## 1 引 言

半导体科学技术是当前最热门的研究领域之一, 利用半导体制成的各种器件具有极为广泛的用途, 其中

收稿日期: 2016-11-17; 收到修改稿日期: 2017-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(51171156, 51601153)、重庆市基础科学与前沿技术研究(CSTC2014JCJYJS0001)

作者简介: 侯嘉慧(1996—), 女, 本科生, 主要从事材料学方面的研究。E-mail: 18375612460@163.com

导师简介: 程南璞(1973—), 男, 博士, 教授, 主要从事材料学及凝聚态物理方面的研究。

E-mail: cheng\_np@swu.edu.cn(通信联系人)

Ⅲ-V族半导体引起学者们的广泛关注<sup>[1-7]</sup>。AlN作为重要的Ⅲ-V族半导体材料,有纤锌矿、岩盐和闪锌矿三种晶体结构<sup>[8-9]</sup>。纤锌矿结构AlN常温常压下稳定且为直接带隙六方结构,目前对该结构AlN的研究较多<sup>[10-12]</sup>;岩盐结构AlN只在极端高压下存在<sup>[13-14]</sup>,故其实际应用受限;闪锌矿结构AlN为自然界普遍存在的重要间接带隙半导体,但目前学者们对其研究较少。

闪锌矿型AlN在光电领域的应用十分广泛<sup>[15-16]</sup>。Souraya等<sup>[17]</sup>基于 Tersoff 经验势函数,采用分子动力学模拟方法预测了闪锌矿型AlN的德拜温度、线热膨胀系数等性质,证明其晶格常数和原子能量随温度的变化呈线性递增。此外,AlN在利用化学气相沉积法生长薄膜方面的应用也备受关注<sup>[18]</sup>。郑畅达等<sup>[19]</sup>在硅衬底制备ZnO薄膜时,发现利用低温AlN作为缓冲层可阻止衬底氧化和晶格失配,有效提高了薄膜质量。

在Ⅲ-V族化合物中加入其他元素形成三元合金的研究备受关注,其中有关于同为Ⅲ族的两种原子取代的研究,如 Djoudi 等<sup>[20]</sup>采用全势线性缀加平面波法研究  $B_xGa_{1-x}N$  和  $B_xAl_{1-x}N$  三元合金,当原子数分数  $x$  为 0, 0.25, 0.75 时合金属于立方晶系,而当  $x=0.50$  时合金属于四方晶系;  $B_xGa_{1-x}N$  晶格常数随 B 组分的增加线性减小,当  $x>0.75$  时合金由直接带隙转变为间接带隙;  $B_xAl_{1-x}N$  晶格常数随 Al 组分增加变化不明显,当  $0.07<x<0.83$  时合金为直接带隙,其余情况下合金为间接带隙。也有关于同为 V 族的两种原子替换的研究<sup>[21-24]</sup>,如 Hall 等<sup>[25]</sup>利用外延气相沉积技术在 GaAs 基板上生长  $GaAs_{1-x}P_x$  ( $0.1<x<0.55$ ) 单晶异质结构薄膜,并采用赝 Kossel 衍射技术研究发现,  $GaAs_{1-x}P_x$  晶格常数与 GaP 含量近似呈一次函数关系,而室温下通过光致发光实验测得带隙与 GaP 含量近似呈二次函数关系; Mbarki 等<sup>[26]</sup>通过研究闪锌矿型  $AlN_{1-x}Bi_x$  ( $x<0.2$ ) 合金,证明了随 Bi 组分的增加合金带隙减小,当  $x$  接近 2% 时合金由间接带隙转变为直接带隙; Zhu 等<sup>[27]</sup>采用固态源分子束外延技术生长阴离子混合变质的  $GaAs_{1-y}Sb_y$  ( $y$  为 Sb 的原子数分数) 薄膜,研究薄膜的生长质量、应变弛豫特性及其作为高介电材料的应用。此外还有关于加入其他金属元素的研究,如 Ji 等<sup>[28]</sup>通过在硅基板上生长 AlN:Cu 纳米棒,获得了稀磁半导体材料。

综上所述,闪锌矿型AlN的光电特性具有很广阔的应用前景,而关于加入P元素形成  $AlN_{1-x}P_x$  合金的研究鲜有报道。本文采用第一性原理计算方法,研究了  $AlN_{1-x}P_x$  (仅考虑  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$  的情况,下同)合金的晶体结构、电子结构和光学性质,对比分析了其性质随P组分含量的变化规律,为此类体系在光电领域的实际应用提供了一定的参考。

## 2 计算模型与方法

### 2.1 计算模型

计算模型为闪锌矿型AlN,是由Al、N两种原子各自组成的面心立方晶格沿体对角线平移1/4套构而成,属于F-43M空间群,晶格常数为  $a=b=c=4.380\times 10^{-10}$  m,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。  $AlN_{1-x}P_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75, 1$ )合金的结构模型分别由1, 2, 3, 4个P原子进入AlN晶胞并取代N原子构成,晶胞结构如图1所示。参与计算的  $AlN_{1-x}P_x$  原胞分子式分别为 AlN,  $Al_4N_3P_1$ ,  $Al_2N_1P_1$ ,  $Al_4N_1P_3$ , AlP。

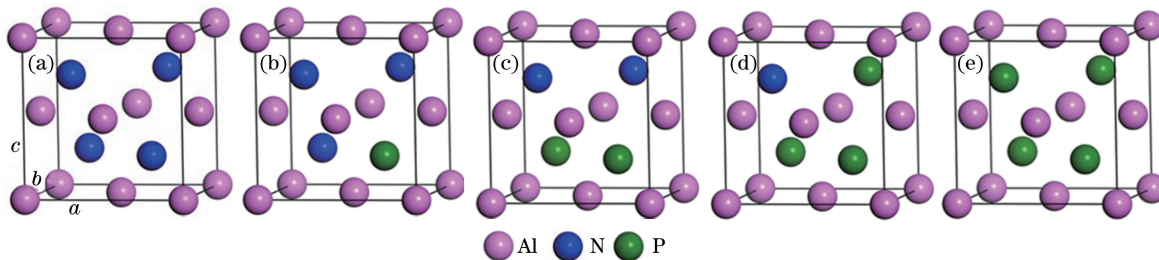


图1  $AlN_{1-x}P_x$  晶胞结构图。(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.25$ ; (c)  $x=0.50$ ; (d)  $x=0.75$ ; (e)  $x=1$

Fig. 1 Structural diagram of  $AlN_{1-x}P_x$  crystals. (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.25$ ; (c)  $x=0.50$ ; (d)  $x=0.75$ ; (e)  $x=1$

### 2.2 计算方法

采用 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块,利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势,采用广义梯度近似(GGA)下的PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>[29]</sup>方法近似处理电子间交换关联能,参与计算的价态电子为  $Al3s^23p^1$ ,  $N2s^22p^3$  和  $P3s^23p^3$ 。收敛性测试表明晶体结构平面波截断能为 360 eV,

$K$  空间积分采用 Monkhorst-Pack<sup>[30]</sup> 方案将布里渊区设定为  $15 \times 15 \times 15$  个特殊  $K$  点, 保证体系能量和构型在平面波基水平上的收敛。总能量收敛值为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 原子间相互作用力收敛值为  $1 \times 10^8$  eV/m, 残余应力收敛值为 0.02 GPa, 位移偏差收敛值为  $5.0 \times 10^{-14}$  m。由于 GGA 方法低估了晶体带隙<sup>[31]</sup>, 因此采用 HSE03 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof 03) 方法对 GGA 计算得到的能带结构及态密度进行修正, 以期得到可靠的光学性质。

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 晶体结构与结构稳定性

$\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  经几何优化后的晶格常数见表 1, 可知 AlN 和 AlP 晶格常数的理论值与实验值<sup>[32]</sup> 吻合度很高, 证明了 GGA 方法计算晶格常数的可靠性。 $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  晶格常数随 P 组分的变化如图 2 所示, 可以看出随 P 含量的增加,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  晶格常数呈线性递增趋势, 满足维加德定律<sup>[33]</sup>。当  $x=0, 0.25, 0.75, 1$  时,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  属于立方晶系, 晶格参数满足  $a=b=c$ ; 而  $\text{AlN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$  属于四方晶系, 晶格参数满足  $a=b \neq c$ 。这与文献 [20] 中  $\text{B}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  和  $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  因  $x$  取值不同而出现晶系转变的现象类似。 $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  随 P 含量增加体积变大及晶系转变主要是因为 P 原子半径比 N 原子大, P 原子取代 N 原子时发生了晶格畸变。

为研究 P 原子替代 N 原子能否形成稳定的  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  合金, 利用热力学稳定性判据 (结合能  $E_{\text{coh}}$  及形成焓) 对优化后  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  晶胞的稳定性进行判定, 结合能与形成焓为负值时表明化合物具有热力学稳定性。 $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  的晶格常数、晶胞体积、结合能及形成焓见表 1。可知,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  结构可稳定存在, 且随 P 含量的增加, 结合能及形成焓均增大, 说明其稳定性减弱。

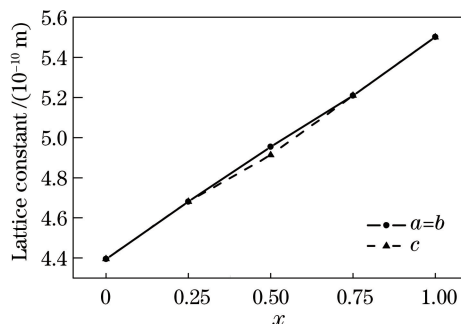


图 2  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  晶格常数随  $x$  的变化

Fig. 2 Lattice constant of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  versus  $x$

表 1  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  的晶格常数、晶胞体积、结合能及形成焓

Table 1 Lattice constant, cell volume, binding energy and formation enthalpy of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$

Compound	Lattice constant / ( $10^{-10}$ m)				Cell volume / ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> )	$E_{\text{coh}} /$ (kJ/mol)	Formation enthalpy / (kJ/mol)
	Proposed method	Experiment	Other calculation	$E_{\text{error}} / \%$			
AlN	4.395	4.380 <sup>[32]</sup>	4.394 <sup>[34]</sup>	0.34	89.894	-544.10	-562.55
$\text{AlN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$	4.681	—	—	—	102.569	-439.91	-454.52
$\text{AlN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$	4.954/4.913	—	—	—	120.575	-380.10	-392.20
$\text{AlN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$	5.209	—	—	—	141.339	-354.05	-365.89
AlP	5.501	5.467 <sup>[32]</sup>	5.508 <sup>[35]</sup>	0.62	166.466	-335.72	-346.72

#### 3.2 电子结构

由 GGA 计算得到的晶格常数与实验值吻合 (见表 1), 但其低估了带隙<sup>[31]</sup>, 而带隙的准确性对光学性质有着重要影响。因此, 为了得到可靠的光学性质, 在 GGA 基础上用 HSE03 算法对能带及态密度进行修正, 修正前后的带隙值见表 2。

表 2 AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 带隙理论值与实验值比较

Table 2 Comparison between theoretical and experimental band gaps of AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>

Compound	Band gap /eV			
	Proposed method		Experiment	Other calculation
	GGA	GGA+HSE03		
AlN	3.341	4.422	4.90 <sup>[32]</sup>	3.38 <sup>[34]</sup>
AlN <sub>0.75</sub> P <sub>0.25</sub>	—	0.378	—	—
AlN <sub>0.50</sub> P <sub>0.50</sub>	—	0.069	—	—
AlN <sub>0.25</sub> P <sub>0.75</sub>	0.558	1.329	—	—
AIP	1.599	2.281	2.52 <sup>[32]</sup>	1.61 <sup>[34]</sup>

表 2 同时表明,随着 P 组分含量的增加,AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 带隙呈先减后增的趋势,依次为 4.422,0.378,0.069,1.329,2.281 eV,且与文献[25]通过实验测得的 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 带隙随组分变化的规律大致相同。AlN 带隙较大,而 AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0.25,0.50,0.75,1$ )带隙较小,说明 P 组分的存在并未完全破坏 AlN 的半导体性质,其使得体系导电性增强且当  $x=0.50$  时增强效果达到最大。

图 3 为 AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 用 HSE03 算法修正后的能带结构。AlN 和 AIP 能带结构的导带底均位于布里渊区 X 点,而价带顶位于 G 点,从 K 空间的不同位置可明显看出两者均属于间接带隙半导体,AlN 和 AIP 的禁带宽度分别为 4.422 eV 和 2.281 eV,与实验值<sup>[32]</sup>吻合较好(见表 2);而 AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0.25,0.50,0.75$ )属于直接带隙半导体,P 组分含量不同导致的间接带隙与直接带隙转变现象与文献[20,26]计算结果类似。从图 3 还可看出,三元合金 AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0.25,0.50,0.75$ )能带与 AlN 及 AIP 能带相比,-12 eV 附近表现为 P 原子能带掺入,-17 eV 左右表现为 N 原子能带掺入;同时其导带部分的能级曲线向费米能级移动,导致带隙减小,意味着在一定温度下价带电子仅需较小能量即可跃迁进入导带。以上现象表明,P 组分的存在破坏了 AlN 原本的本征值和简并态,改变了电子能带结构。通过对比还发现,AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> ( $x=0,0.25,0.50,0.75,1$ )的能带复杂程度不同,价带部分能带数目分别为 4、16、8、16、4,其主要原因是参与计算的原胞分子式依次为 AlN,Al<sub>4</sub>N<sub>3</sub>P<sub>1</sub>,Al<sub>2</sub>N<sub>1</sub>P<sub>1</sub>,Al<sub>4</sub>N<sub>1</sub>P<sub>3</sub>,AIP,且参与计算的价态电子为 Al3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>,N2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>,P3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>。

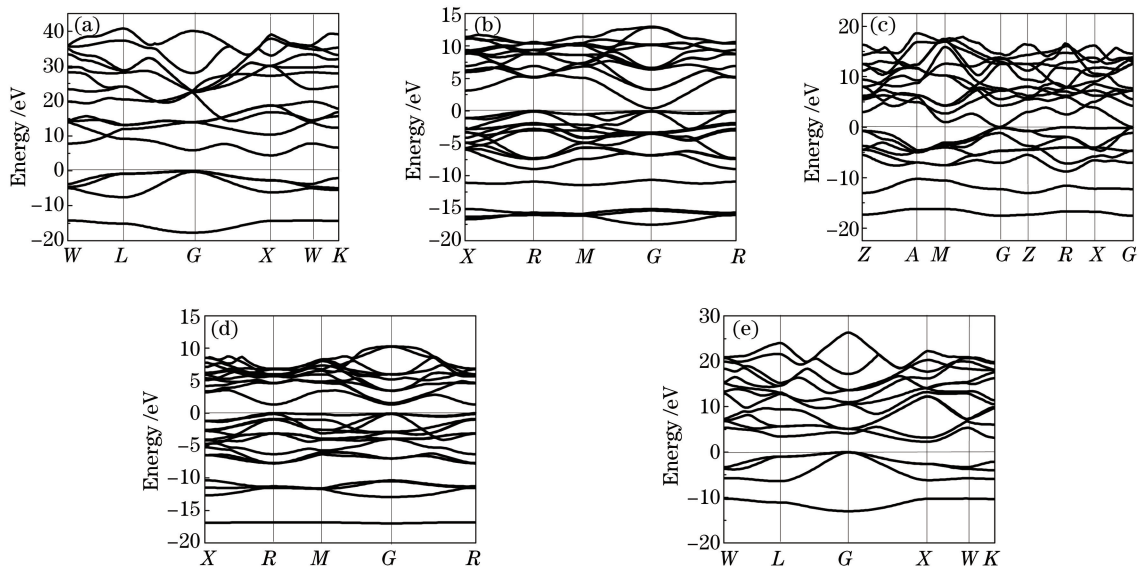


图 3 AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 能带结构。(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.25$ ; (c)  $x=0.50$ ; (d)  $x=0.75$ ; (e)  $x=1$

Fig. 3 Band structures of AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>. (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.25$ ; (c)  $x=0.50$ ; (d)  $x=0.75$ ; (e)  $x=1$

图 4 为用 HSE03 算法修正后的 AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 总态密度和分波态密度,取费米能级作为能量零点,其中 TDOS 代表总态密度。结合图 3 能带结构分析可知,AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 能带结构可分为上价带、下价带和导带三部分。上价带较宽,主要由位于 -10~0 eV 区间的 N-2p、P-3p 及少量 Al-3s、Al-3p 态电子贡献;AlN 下价带主要由位于 -18~-13 eV 区间的 N-2s 贡献,AIP 下价带主要由位于 -13~-10 eV 区间的 P-3s 贡献,而

$\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) 下价带既有位于  $-13 \sim -10$  eV 区间内的 P-3s 态电子贡献, 又有位于  $-17$  eV 附近 N-2s 态电子贡献。从图 4 可看出, AlN 中 Al-3s、Al-3p 与 N-2s、N-2p 轨道重叠度大, 表明轨道发生杂化且 Al-N 成键作用强。由于 P 替代 N 原子后,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) 在  $-13 \sim -10$  eV 区间能带较平滑且总态密度出现尖峰, 即表现出很强的局域态, 对比分波态密度可知其主要由 P-3s 组成, 且 Al-3s 和 Al-3p 在此处也表现出弱的局域态, 说明 Al-P 也参与成键。对  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) 位于费米能级以下的电子态密度进行积分, 得到积分比为  $1:4:2:4:1$ , 这与  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  原胞所含原子数目的理论比例一致。

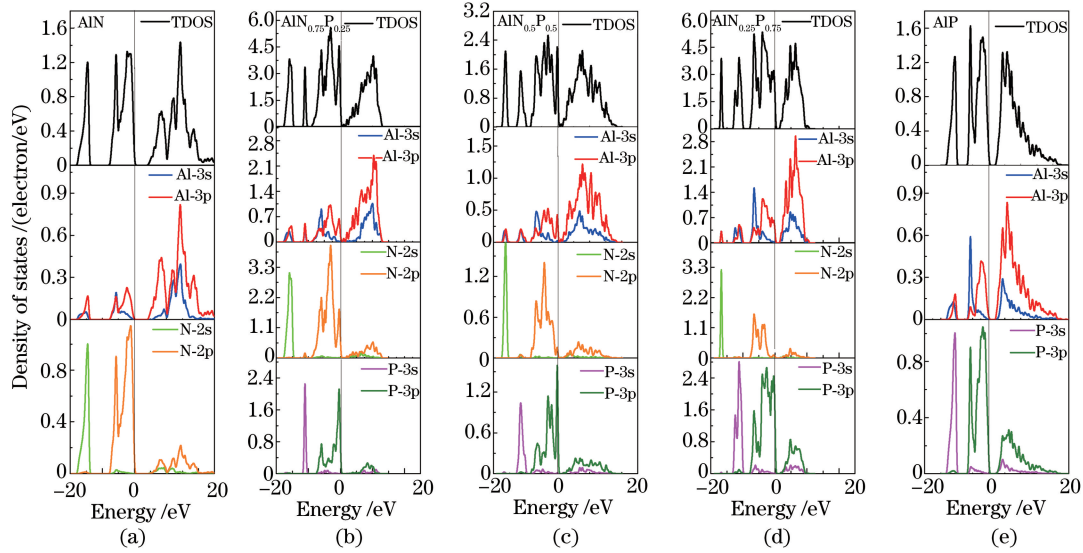


图 4  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  总态密度和分波态密度。(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.25$ ; (c)  $x=0.50$ ; (d)  $x=0.75$ ; (e)  $x=1$

Fig. 4 Total and partial density of states of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ . (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.25$ ; (c)  $x=0.50$ ; (d)  $x=0.75$ ; (e)  $x=1$

### 3.3 光学性质

#### 3.3.1 复介电函数

在线性响应范围内, 通常用光的复介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ <sup>[36]</sup> 描述固体宏观光学响应, 其中

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = 2nk, \quad (2)$$

式中  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别为介电函数的实部、虚部,  $n$  为折射率,  $k$  为消光系数,  $\omega$  为入射光的角频率。根据克拉默斯-克勒尼希色散关系可推导出  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  和  $n$  等参数<sup>[37]</sup> 为

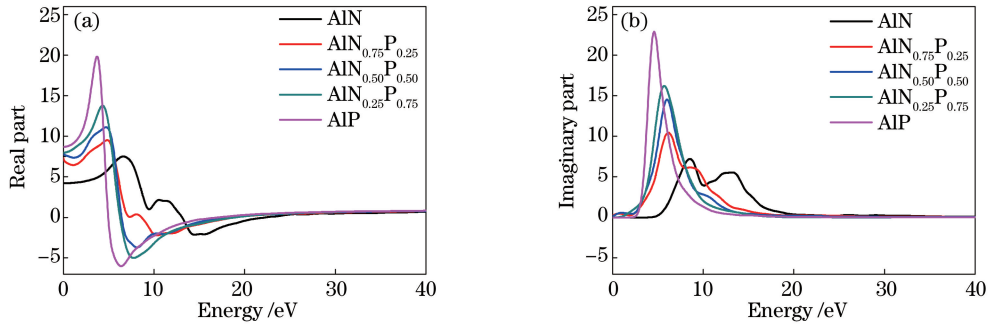
$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} \left\{ d^3k \frac{1}{\pi} \cdot \frac{|e \cdot M_{C,V}(\mathbf{K})|^2}{E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})} \cdot \frac{\hbar^3}{[|E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})|^2 - \hbar^2 \omega^2]} \right\}, \quad (3)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} \left\{ d^3k \frac{1}{\pi} \cdot |e \cdot M_{C,V}(\mathbf{K})|^2 \cdot \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (4)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

式中  $e$  为自由电子电量,  $m$  为自由电子质量,  $\hbar$  为狄拉克常量,  $C$  和  $V$  分别代表导带和价带,  $E_C(\mathbf{K})$  和  $E_V(\mathbf{K})$  分别为导带和价带上的本征能级,  $\delta(\cdot)$  代表狄拉克函数, BZ 代表第一布里渊区,  $\mathbf{K}$  为电子的波矢,  $|e \cdot M_{C,V}(\mathbf{K})|^2$  表示动量跃迁矩阵元。由复介电函数实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  还可推导出其他光学常数, 包括复折射率( $n, k$ )、吸收系数  $\alpha(\omega)$ 、反射率  $R(\omega)$  等。

$\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  复介电函数的实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 光子能量为零时实部对应的数值为静态介电常数。  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) 的静态介电常数依次为 4.22, 7.32, 7.93, 8.00, 8.70, 其大小呈递增趋势, 实部最显著峰值也逐渐增加, 且尖峰向低能端移动, 即发生红移。当光子能量大于某一值后, 介电常数实部趋于零。

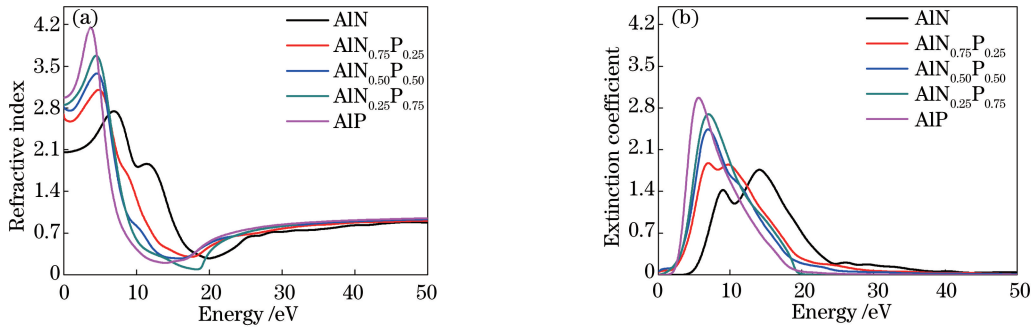
图 5  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  复介电函数的(a)实部和(b)虚部Fig. 5 (a) Real and (b) imaginary parts of complex dielectric function of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ 

由图 5(b)可知,介电函数虚部峰反映电子带间跃迁。 $\text{AlN}$  介电函数虚部有两个峰,主峰在 8.5 eV 处、次强峰在 12.3 eV 处,其主峰主要来源于价带顶 N-2p 态与导带底峰 Al-3p 态的带间跃迁。 $\text{AlN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$  主峰、次强峰分别位于 6.2 eV 和 8.8 eV 处, $\text{AlN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$  主峰、次强峰分别位于 6.0 eV 和 10.6 eV 处, $\text{AlN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$  主峰对应的能量为 5.7 eV。 $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) 介电函数虚部的主峰主要是由价带顶 N-2p、P-3p 态电子与导带底峰 Al-3p 态电子的带间跃迁所致。 $\text{AlP}$  只在 4.6 eV 处有一主峰,其主要来源于价带顶 P-3p 态与导带底峰 Al-3s、Al-3p 态的带间跃迁。 $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.50$ ) 的次强峰主要是由价带顶电子与次近邻导带底峰 Al-3s、Al-3p 态电子的带间跃迁所致,且随 P 含量的增加逐渐消失。通过对比还发现,主峰及次强峰位置向低能区移动,即存在虚部红移趋势,且峰值所对应的介电常数虚部也依次增大。以上现象表明,随 P 含量的增加,电子在低能量范围的光学跃迁能力增强,且次强峰的消失使得价带顶电子跃迁到导带较高能量区的难度增加。

### 3.3.2 复折射率

材料的复折射率( $n, k$ )可由复介电函数推导得到<sup>[38]</sup>:  $n^2 - k^2 = \epsilon_1$ ,  $2nk = \epsilon_2$ , 图 6 所示为  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  复折射率即折射率  $n$  及消光系数  $k$  随能量的变化关系。

从图 6(a)可以看出,随 P 含量的增加,静态折射率呈递增趋势,依次为 2.06, 2.69, 2.82, 2.86, 2.97; 折射率峰向低能端移动,且峰值呈递增趋势。在 3.65~6.76 eV 区间,随  $x$  取值的减小, $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  折率先出现峰值,然后迅速减小,随后在 13.52~19.83 eV 区间出现小幅度上升,当能量超过 40 eV 时,折射率均趋于定值 1。图 6(b)中  $\text{AlN}$  消光系数有两个明显的主峰(8.95 eV 和 14.12 eV),随着 P 含量的增加,第二主峰趋于平缓,最终  $\text{AlP}$  只表现出 5.60 eV 的峰;同时  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  的消光系数出现红移趋势,且峰值依次递增。

图 6  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  复折射率。(a)折射率;(b)消光系数Fig. 6 Complex refractive index of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ . (a) Refractive index; (b) extinction coefficient

### 3.3.3 吸收系数和反射率

吸收系数与消光系数满足  $\alpha = 2\omega k / c = 4\pi k / \lambda_0$ <sup>[38]</sup>, 图 7(a)为  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  吸收系数随波长的变化关系, $\text{AlN}$  对光的吸收波长范围主要集中在 20~250 nm, 大约在 90 nm 处吸收系数最大,其他  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  结构主要对 20~500 nm 波段的光吸收, $\text{AlN}_{0.75}\text{P}_{0.25}$  对 120 nm 波长附近的光吸收效果最好, $\text{AlN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$  和  $\text{AlN}_{0.25}\text{P}_{0.75}$  对 150 nm 波长附近的光吸收效果最好, $\text{AlP}$  吸收峰对应的波长为 200 nm。由图 7(a)可知, $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  主要

对紫外光波段有较强吸收能力,P组分的存在使其还可对部分可见光——青蓝紫光进行吸收。随P含量的增加, $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$ 吸收波长的范围逐渐拓宽,吸收峰向长波(低能)区移动,在长波区对光的吸收强度有所升高,而在短波(高能)区对光的吸收强度有所降低。

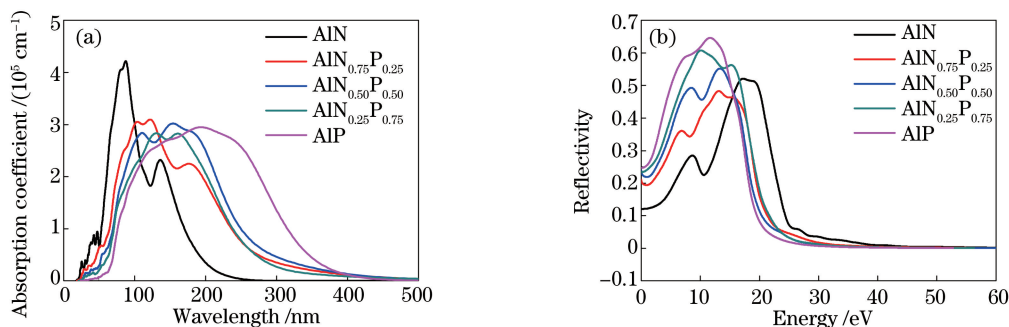


图 7  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  的(a)吸收系数及(b)反射率

Fig. 7 (a) Absorption coefficient and (b) reflectivity of  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$

反射率  $R$  与复折射率  $(n, k)$  满足  $R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$  [39], 图 7(b) 为  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  反射率随能量的变化关系, 可知不同  $x$  值下反射率随能量变化的整体趋势大致相同。随能量的增加, 反射率上升到最高点后立即衰减; 当入射光能量增加到 40 eV 时, 反射率近乎为零。随 P 含量的增加, 波峰位置向低能区移动, 且最强峰所对应的反射率大小呈递增趋势。

## 4 结 论

运用 DFT 体系下的 GGA-PBE 方法和 HSE03 算法对能带及态密度进行修正, 对  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) 进行几何结构优化, 并对其晶体结构、电子结构及光学性质进行分析研究。结果表明:

1)  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  均为稳定结构, 随 P 含量的增加, 晶格常数呈线性递增趋势;  $\text{AlN}_{0.50}\text{P}_{0.50}$  属于四方晶系, 其他结构属于立方晶系;

2) 随 P 组分的增加,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  带隙呈先减后增趋势, 依次为 4.422, 0.378, 0.069, 1.329, 2.281 eV, 这表明 P 组分的存在使得体系导电性增强, 且当  $x=0.50$  时达到最强; AlN 和 AlP 是间接带隙半导体, 而  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) 属于直接带隙半导体; P 组分的存在破坏了 AlN 原本的本征值和简并态, 改变了电子能带结构;

3) 随  $x$  的增大,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  的光学吸收峰呈红移趋势, 且静态介电常数及静态折射率依次递增,  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.50$ ) 介电函数虚部的次强峰逐渐消失;  $\text{AlN}_{1-x}\text{P}_x$  对紫外光波段有较强的吸收能力, 且 P 组分的存在增大了可见光吸收范围, 使其可吸收青蓝紫光; 当入射光能量增加到 40 eV 时, 折射率趋近于 1 而反射率近乎为零。

## 参 考 文 献

- [1] Chen Xiang, Xing Yanhui, Han Jun, *et al.* Influence of AlN interfacial layer on electrical properties of AlGaN/AlN/GaN HEMT materials grown by MOCVD[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0606005.  
陈翔, 邢艳辉, 韩军, 等. AlN 隔离层对 MOCVD 制备的 AlGaN/AlN/GaN HEMT 材料电学性质的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0606005.
- [2] Yuan Di, Luo Huafeng, Huang Duohui, *et al.* First-principles study of Zn, O codoped p-type AlN[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(7): 077101.  
袁迪, 罗华锋, 黄多辉, 等. Zn, O 共掺杂实现 p 型 AlN 的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2011, 60(7): 077101.
- [3] Wright A F. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(6): 2833-2839.
- [4] O'Leary S K, Foutz B E, Shur M S, *et al.* Steady-state and transient electron transport within the III-V nitride semiconductors, GaN, AlN, and InN: A review[J]. Journal of Materials Science, 2006, 17(2): 87-126.
- [5] Lian Ruikai, Li Lin, Fan Yaming, *et al.* Effects of AlN buffer layer thickness and Al pre-treatment on properties of

- GaN/Si(111) epilayer[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0106001.  
廉瑞凯, 李 林, 范亚明, 等. 预辅 Al 及 AlN 缓冲层厚度对 GaN/Si(111)材料特性的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0106001.
- [6] Li Zetao, Dang Suihu, Li Chunxia. Electronic structure and optical properties of AlN under high pressure[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2011, 28(6): 1123-1129.  
李泽涛, 党随虎, 李春霞. 高压下 AlN 的电子结构和光学性质[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(6): 1123-1129.
- [7] Madouri D, Boukra A, Zaoui A, *et al.* Bismuth alloying in GaAs: A first-principles study[J]. Computational Materials Science, 2008, 43(4): 818-822.
- [8] Saib S, Bouarissa N, Rodríguez-Hernández P, *et al.* First-principles study of high-pressure phonon dispersions of wurtzite, zinc-blende, and rocksalt AlN[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(1): 013506.
- [9] Jiao Z Y, Ma S H, Yang J F. A comparison of the electronic and optical properties of zinc-blende, rocksalt and wurtzite AlN: A DFT study[J]. Solid State Sciences, 2011, 13(2): 331-336.
- [10] Gleize J, Renucci M A, Frandon J, *et al.* Phonon deformation potentials of wurtzite AlN[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(4): 2065-2068.
- [11] Ye Honggang, Chen Guangde, Zhu Youzhang, *et al.* First principle study of the native defects in hexagonal aluminum nitride[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(9): 5376-5381.  
耶红刚, 陈光德, 竹有章, 等. 六方 AlN 本征缺陷的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2007, 56(9): 5376-5381.
- [12] Jain S C, Willander M, Narayan J, *et al.* III-nitrides: Growth, characterization, and properties[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(3): 965-1006.
- [13] Cheng Y C, Wu X A, Zhu J, *et al.* Optical properties of rocksalt and zinc blende AlN phases: First-principles calculations[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(7): 073707.
- [14] Verma U P, Bisht P S. Ab-initio study of AlN in zinc-blende and rock-salt phases[J]. Solid State Sciences, 2010, 12(5): 665-669.
- [15] Pang W Y, Lo I, Wu S, *et al.* Growth of wurtzite and zinc-blende phased GaN on silicon (100) substrate with sputtered AlN buffer layer[J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 382(11): 1-5.
- [16] Bürger M, Ruth M, Declair S, *et al.* Whispering gallery modes in zinc-blende AlN microdisks containing non-polar GaN quantum dots[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(8): 081105.
- [17] Souraya G S, Mohammed B K, Abdelkarim E M, *et al.* Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende AlN: Molecular dynamics simulation[J]. Chemical Physics, 2004, 302(1-3): 135-141.
- [18] Liu Junlin, Xiong Chuanbing, Cheng Haiying, *et al.* Effects of AlN interlayer on growth of GaN films on silicon substrate[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(2): 0231003.  
刘军林, 熊传兵, 程海英, 等. AlN 插入层对硅衬底 GaN 薄膜生长的影响[J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0231003.
- [19] Zheng Changda, Wang Li, Fang Wenqing, *et al.* The growth and properties of ZnO film grown on Si(111) substrate with AlN buffer by MOCVD[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(3): 436-466.  
郑畅达, 王 立, 方文卿, 等. ZnO/AlN/Si(111)薄膜的外延生长和性能研究[J]. 光学学报, 2006, 26(3): 436-466.
- [20] Djoudi L, Lachebi A, Merabet B, *et al.* First-principles investigation of structural and electronic properties of the  $B_xGa_{1-x}N$ ,  $B_xAl_{1-x}N$ ,  $Al_xGa_{1-x}N$ , and  $B_xAl_yGa_{1-x-y}N$  compounds[J]. Acta Physica Polonica A, 2012, 122(4): 748-753.
- [21] Ding Weiqing, Lin Zhenjin, Lin Xizhen, *et al.* Photoluminescence spectrum method on N-implanted  $GaAs_{1-x}P_x$  in the indirect bandgap region[J]. Journal of Beijing Normal University, 1981, 2: 59-66.  
丁维清, 林振金, 杨锡振, 等.  $GaAs_{1-x}P_x$ : N 间接能隙材料的光致发光光谱[J]. 北京师范大学学报, 1981, 2: 59-66.
- [22] Selviga E, Fimlanda B O, Skaulib T, *et al.* Calibration of the arsenic mole fraction in MBE grown  $GaAs_ySb_{1-y}$  and  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ( $y < 0.2$ ) [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 227: 562-565.
- [23] Marbeuf A, Karouta F, Dexpert H, *et al.* Exafs study of a quite relaxed zinc-blende lattice: The  $GaAs_ySb_{1-y}$  alloy (in French)[J]. Le Journal De Physique Colloques, 1986, 47(C-8): 369-373.
- [24] Gao H C, Yin Z J, Cheng W, *et al.* Photoluminescence investigation on highly  $p^+$ -doped  $GaAs_{1-y}Sb_y$  ( $y < 0.3$ ) [J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(11): 3200-3203.
- [25] Hall E L, Germano C A, Berg H M. Investigation of  $GaAs_{1-x}P_x$  crystals using the pseudo-Kossel X-ray and photoluminescence techniques[J]. Journal of Electronic Materials, 1976, 5(1): 37-56.
- [26] Mbarki M, Alaya R, Rebey A. Ab initio investigation of structural and electronic properties of zinc blende  $AlN_{1-x}Bi_x$  alloys[J]. Solid State Communications, 2013, 155(2): 12-15.



- [27] Zhu Y, Clavel M, Goley P. Growth, strain relaxation properties and high- $\kappa$  dielectric integration of mixed-anion GaAs<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> metamorphic materials[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(13): 786-790.
- [28] Ji X H, Lau S P, Yu S F, *et al.* Ferromagnetic Cu-doped AlN nanorods[J]. Nanotechnology, 2007, 18(10): 105601.
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [30] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [31] Mori-Sanchez P, Cohen A J, Yang W. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(14): 146401.
- [32] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(11): 5815-5875.
- [33] Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Rauffüllung der Atome (in German) [J]. Zeitschrift für Physik, 1921, 5(1): 17-26.
- [34] Guo Yongliang, Jiao Zhaoyong, Ma Shuhong, *et al.* First-principles study of the electronic and optical properties of zinc-blende AlN, AlP, AlAs and AlSb[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2013, 30(4): 670-676.  
郭永亮, 焦照勇, 马淑红, 等. 闪锌矿结构 AlN、AlP、AlAs 和 AlSb 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(4): 670-676.
- [35] Huang M Z, Ching W Y. Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. I. Electronic structure and linear response[J]. Physical Review B, 1993, 47(15): 9449-9463.
- [36] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO<sub>3</sub> [J]. Physical Review B, 2000, 62(13): 8828-8834.
- [37] Shen Xuechu. The spectrum and optical property of semiconductor[M]. Beijing: Science Press, 1992: 76-94.  
沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 76-94.
- [38] Yan Wanjun, Zhang Zhongzheng, Guo Xiaotian, *et al.* Principles calculation on the photoelectric properties of V-Al co-doped CrSi<sub>2</sub> [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0416002.  
闫万珺, 张忠政, 郭笑天, 等. 第一性原理计算 V-Al 共掺杂 CrSi<sub>2</sub> 的光电特性[J]. 光学学报, 2014, 34(4): 0416002.
- [39] Fang Rongchuan. Solid state spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology Press, 2001: 71-75.  
方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001: 71-75.