

GaN/AlN 半导体异质结带阶超原胞法计算*

宋佳明, 陈光德, 耶红刚, 竹有章, 伍叶龙

(西安交通大学 理学院 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 西安 710049)

摘要: 为了对 GaN/AlN 异质结电子结构有更为深入的认识, 采用超原胞模型, 对其进行了基于密度泛函理论的第一性原理计算. 结果发现 GaN/AlN 为突变同型异质结, 价带顶带阶为 0.62 eV, 与实验值很接近. 通过使用常用的平均键能法、平均势法和芯态法三种近似方法对 GaN/AlN 带阶的计算, 比较得出, 超原胞法虽然计算量较大, 但能够给出异质结界面附近更为详细的信息, 这一点其他三种近似方法无法得到, 但他们也能够得出与实验值基本一致的带阶参量.

关键词: 第一性原理; GaN/AlN; 超原胞法; 异质结带阶

中图分类号: O471.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)12-3097-3

0 引言

六方纤锌矿结构 AlN 是带隙宽度最大的氮化物半导体, 带隙宽度 6.2 eV^[1], 具有高热传导率系数、高硬度、好的热和化学稳定性, 以及在半导体、光电压电方面独特的性质, 使其在光电器件、微电子器件等应用上具有不可估量的潜力^[2]. 由于技术限制, 目前还没有直接利用 AlN 作为活性材料的器件, 但是与 GaN 组成的合金 AlGa_xN_{1-x} 已应用 AlGa_xN_{1-x}/GaN 量子阱结构器件中.

异质结是半导体电子及光电器件中最常见的一种结构, 如半导体激光器、发光二极管^[3]、光电探测器、传感器等都采用量子阱或超晶格结构, 器件的功能都是基于异质结来实现的. 由于异质结由两种具有不同禁带宽度、介电常量、折射率、吸收系数等物理量的半导体材料构成, 能表现出许多优越的性质. 因此, 对于半导体异质结无论是理论计算还是实验研究都具有重要的意义, 是半导体材料研究的一个重要方面.

对异质结电子结构的理论研究通常分为两大类: 第一类是自洽界面计算^[4-5], 即用超原胞来模拟异质结界面, 通过对超原胞的自洽计算, 由于相对于界面两端的材料的价带顶能级位置和导带底能级位置具有公共参考能, 从而确定出异质结界面的带阶. 另一类是参考能级方法, 如平均键能法^[6], 芯态法, 平均势法等, 这类方法的特点是计算量小, 便于对异质结界面的带阶作定量估算. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理超软赝势法, 对 GaN/AlN 异质结进行模拟分析计算, 将超原胞法所得异质结带

阶与其他三种间接方法所得结果进行了分析比较.

1 GaN/AlN 带阶超原胞法计算

GaN 和 AlN 均为六方纤锌矿结构, 建立异质结模型前, 分别对 GaN 和 AlN 进行了结构优化, 得到晶格参量为 $a_{\text{GaN}} = 0.322 \text{ nm}$, $[c/a]_{\text{GaN}} = 1.629$; $a_{\text{AlN}} = 0.313 \text{ nm}$, $[c/a]_{\text{AlN}} = 1.604$. 所建异质结超原胞模型共包含 32 个双原子层, 即由 16 个 Al 原子、16 个 Ga 原子和 32 个 N 原子组成. 如图 1.

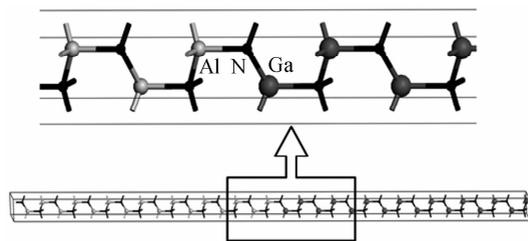


图 1 GaN/AlN 异质结的超胞结构

Fig. 1 Super cell structure of GaN/AlN heterojunction

为简单起见, 在建立异质结模型时, 取垂直 c 轴方向的晶格参量为 AlN 和 GaN 的平均值 $a = 0.318 \text{ nm}$, 保持各自的 c/a 不变. 在晶体周期性势场中, 采用三维周期性边界条件, 将多电子体系用平面波进行展开, 平面波截断能 (E_{cut}) 取 700 eV. 采用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用, 选取 Al、Ga、N 的价电子组态分别为 Al: $3s^2 3p^1$, Ga: $3d^{10} 4s^2 4p^1$, N: $2s^2 2p^3$, k 网格点为 $7 \times 7 \times 1$. 交换关联势采用 GGA-PBE 近似法. 在自洽场运算中, 采用 Pulay 密度混合法, 自洽场收敛于 $10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$.

计算结果如图 2, 从整体上看, AlN 与 GaN 的导带底位置随空间位置的变化很小, 在异质结界面附近很小区域突起一较为尖锐的峰. 价带顶的变化很缓慢, 界面效应延伸到距离界面较远的区域, 可得出, GaN/AlN 异质结在整体上具有突变同型异质

* 国家自然科学基金(10474078)资助

Tel: 029-82663128

Email: sjmxz@stu.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2008-12-06

修回日期: 2009-04-21

结构. GaN 的禁带宽度较小, 价带顶位于 AlN 价带顶以上 0.62 eV 处, 这与 Martin 等人所得的实验值 0.70 ± 0.24 eV^[7] 很接近. 导带底位于 AlN 导带底以下, 由于第一性原理计算所得的禁带宽度存在较大误差, 所以导带底间具体数值的差异没有意义, 可结合带隙的实验值, 从价带顶之差计算出来. 图 2 中 GaN 的价带顶在远离界面一边有明显的降低, 这是因为计算采用周期性模型, 实际上降低区域已靠近另一界面.

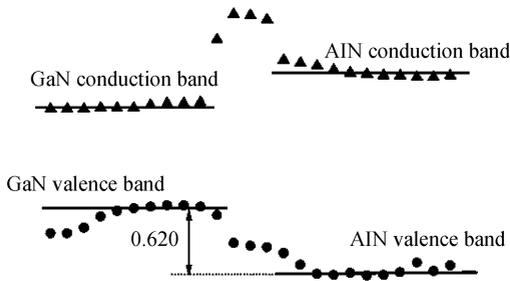


图 2 超原胞法计算所得 GaN/AlN 能带
Fig. 2 Energy band structure of GaN/AlN calculated by the super cell method

2 GaN/AlN 带阶近似算法

根据 Wang 等人对 GaAs/AlAs 异质结超晶格中分子层的 sp^3 杂化能和价带顶的计算结果^[8], 在带阶参量理论计算中采用平均键能 E_m 作为参考能级, 把平均键能在异质结界面两侧相互“对齐”, 就可以由两种材料的带阶参量 E_{mv} 值确定 A/B 异质结的价带带阶

$$\Delta E_v(A/B) = E_{mv}(A) - E_{mv}(B)$$

利用该方法计算所得 GaN/AlN 异质结的价带带阶为 0.7 eV. 由图 3 可以看到, GaN 的价带带阶要比 AlN 的高出 0.7 eV, 与实验结果符合得很好^[7].

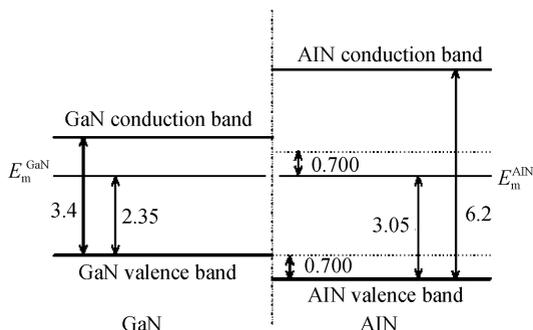


图 3 平均键能法计算所得 GaN/AlN 能带
Fig. 3 Energy band structure of GaN/AlN calculated by the average bond energy method

在第一性原理计算中, 不同系统的能量不能直接进行比较, 但是他们的平均势具有可比性^[9-10], 因此, 定义一个平均势作为参考能级, 从而使不同半导体材料的能带结构具有可比性. 不同系统间各自能量本征值对应的参考能级的差等于系统间平均势的

差 $\Delta \bar{V}$. 通过计算得到 GaN 与 AlN 平均势之差 $\Delta \bar{V} = 1.563$ eV. 取 GaN 与 AlN 的带隙均为实验值. 参照平均势, 得到 GaN 与 AlN 价带顶能级差 $\Delta E_v = -0.915$ eV, 则 $\Delta E_v^{GaN/AlN} = (V_{Average}^{GaN} - V_{Average}^{AlN}) + (E_v^{GaN} - E_v^{AlN}) = 0.648$ eV, 这个结果仍在实验误差范围之内, 如图 4.

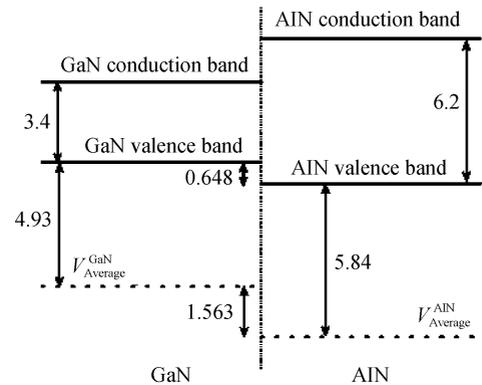


图 4 平均势法计算所得的 GaN/AlN 能带
Fig. 4 Energy band structure of GaN/AlN calculated by the average potential method

另外, 原子在结合成固体时, 主要是价电子之间的相互作用, 对原子芯态能级的影响很小, 因此用原子芯态能级的位置为参考, 可以确定异质结的带阶, 如图 5. 但是所用的赝势方法只对价电子进行了计算, 无法得到芯态信息. 由文献报导在 AlN 中可以把 N2s 电子作为参考能级来用^[11], 但在 GaN 中由于 Ga 的 3d 电子和 N2s 电子有较强的相互作用, N2s 电子已经不能作为参考能级. 因此, 本文采用全势 LAPW 方法对 GaN/AlN 异质结的价带带阶进行了计算, 采用 N1s 作为芯态, 得到的 AlN/GaN 带阶为 0.81 eV, 和超原胞法的结果基本一致.

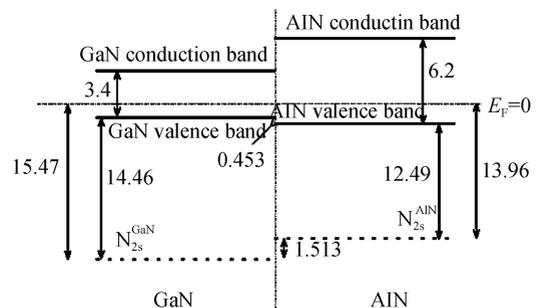


图 5 芯态法计算所得 GaN/AlN 能带
Fig. 5 Energy band structure of GaN/AlN calculated by the core state method

3 结论

对 GaN/AlN 异质结带阶的超原胞法直接计算得出, GaN 和 AlN 构成的异质结为突变同型异质结, 带阶为 0.62 eV. 这种方法所得结果, 由于在自洽计算中自然考虑了界面处的电荷转移以及偶极矩的影响, 当所取的原胞足够大时, 所得结果是可靠

的. 相比较而言, 平均键能法, 芯态法, 平均势法等近似算法虽然计算量小, 与实验结果也较为符合, 但是无法给出异质结界面附近的信息. 因此, 使用超原胞对于异质结界面附近性质的深入研究更具有优势.

参考文献

- [1] GUO Q, YASHIDA A. Temperature dependence of band gap change in InN and AlN[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1994, **33**(5A): 2453-2456.
- [2] PENG Dong-sheng, FENG Yu-chun, Wang Wen-xin, *et al.* Effects of surface treatment for sapphire substrate on gan films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(8):1443-1447.
彭冬生, 冯玉春, 王文欣, 等. 蓝宝石表面处理对氮化镓薄膜的影响[J]. *光子学报*, 2007, **36**(8):1443-1447.
- [3] JIN Rui-ying, CHEN Zhi-ming, PU Hong-bin, *et al.* Photoelectric characteristics of SiC_{1-x}/SiC heterojunction diode[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **34**(2):205-208.
靳瑞英, 陈治明, 蒲红斌, 等. SiC_{1-x}/SiC 异质结光电二极管特性的研究[J]. *光子学报*, 2007, **34**(2):205-208.
- [4] van de WALLE C G, MARTIN R M. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system[J]. *Phys Rev B*, 1986, **34**(8):5621-5634.
- [5] CHRITENSION N E. Dipole effects and band offsets at semiconductor interfaces[J]. *Phys Rev B*, 1988, **37**(8):4528-4538.
- [6] WANG Ren-zhi, KE San-huang, HUANG Mei-chun. Average bonding-antibonding energy at semiconductor heterojunctions and its application to calculating the valence band offset[J]. *J Phys C*, 1992, **4**(41):8083-8090.
- [7] MARTIN G, BOTCHKAREV A, ROCKETT A, *et al.* Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by X-ray photoemission spectroscopy [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(18):2541-2543.
- [8] WANG Ren-zhi, HUANG Mei-chun. A theoretical calculation of valence-band offsets at heterojunctions[J]. *Acta Phys Sin*, 1991, **40**(10):1683-1688.
王仁智, 黄美纯. 异质结价带边不连续 ΔE_v 的理论计算[J]. *物理学报*, 1991, **40**(10):1683-1688.
- [9] van de WALLE C G, MARTIN R M. Theoretical calculations of semiconductor heterojunction discontinuities [J]. *Vac Sci Technol B*, 1986, **4**(4):1055-1059.
- [10] van de WALLE C G, MARTIN R M. Theoretical study of band offsets at semiconductor interfaces [J]. *Phys Rev B*, 1987, **35**(15):8154-8165.
- [11] YE Hong-gang, CHEN Guang-de, ZHU You-zhang, *et al.* First principle study of the native defects in hexagonal aluminum nitride[J]. *Acta Phys Sin*, 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.

Super Cell Calculation of GaN/AlN Semiconductor Heterojunction Valence-band Offsets

SONG Jia-ming, CHEN Guang-de, YE Hong-gang, ZHU You-zhang, WU Ye-long
(Department of Applied Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to understand the electronic structure of GaN/AlN heterojunction deeply, it is calculated by the density functional theory based on the first principle plane wave pseudopotential method, via the super cell model. The direct calculation of the GaN/AlN super cell demonstrates that the GaN/AlN heterojunction is homotype and changes abruptly at the interface, besides, the valence-band offsets of GaN/AlN is 0.62 eV, which is very close to the experimental result. Additionally, it can be concluded that the super cell calculation has more advantages than the other common indirect calculation of heterojunction band offsets, such as the average bond energy, the average potential and the core state. The super cell calculation supplies more information of the GaN/AlN heterojunction interface while the reference energy band methods can not. Nevertheless, band-offsets parameters obtained by the other indirect methods are also reasonable compared with the experimental value.

Key words: The first principle theory; GaN/AlN heterojunction; Super cell calculation; Heterojunction band offsets



SONG Jia-ming was born in 1984 and received her B. S. degree in science from Xi'an Jiaotong University in 2008. Now she is working for the M. S. degree at Department of Applied Physics at the same university. Her research interests focus on optical properties of III-V group semiconductors.