

GaN 及其 Ga 空位的电子结构*

何 军 郑浩平

(同济大学玻尔固体物理研究所,上海 200092)

(2001 年 7 月 22 日收到,2002 年 4 月 10 日收到修改稿)

用团簇埋入自洽算法对宽禁带半导体 GaN 的电子结构进行了自旋极化的、全电子、全势场的从头计算,得到了与实验值符合的 GaN 晶体禁带宽度以及价带中 N 2p 带、N 2s 带和 Ga 3d 带之间的相对位置.在此基础上 Ga 空位计算(无晶格畸变)显示,Ga 空位周围的费米面显著高于正常 GaN 晶格的费米面.因此 Ga 空位周围 N 原子的处于费米面上的 2p 电子很容易被激发成正常晶格处的传导电子.

关键词:GaN,电子结构,团簇埋入自洽计算

PACC:7110,0270,6170

1. 引 言

最近,III-V 族氮化物宽能隙半导体及其合金正成为研究焦点,其中 GaN 已被确认为最重要的一种半导体.GaN 的禁带宽度约为 3.47 eV,这给研制紫外—蓝色波段的半导体发光二极管、半导体激光器和光子探测器带来巨大的希望,同时也使大功率、高温下使用的电子器件(如场效应管等)成为可能^[1].该领域的研究者在材料生长和器件制造上已取得了极其迅速的进展.基于 GaN 材料的室温激光器已出现.然而,在 GaN 材料基本性质的研究中,还有一些重要问题没有解决.

首先,至今为止,对 GaN 晶体电子结构的计算是不成功的.一般而言,基于局域化密度近似上的全势场能带计算无法正确描述由高度局域态引起的能量禁带和 d 电子带^[2-9].因此在计算 GaN 时,常常采用赝势法.在以往的赝势法中,局域化的 Ga 3d 电子一般当作内层电子处理.但是随即就发现 Ga 3d 电子对 GaN 晶体的基本特性有影响,于是又有了两方面的工作:一种是仍然把 Ga 3d 电子当成内层电子处理,但在交换—关联势中引入修正项,如 GW 准粒子计算法^[10];另一种是把整个 Ga 3d 能带当作完全自由的能带,作为价电子来考虑.但在赝势的构造上尝试不同的处理方法^[11-14],使计算结果与实验值最符合.所以已有许多采用赝势的能带计算给出了与

实验符合得相当好的禁带宽度结果,而且计算所得的价带中 d 电子、s 电子能带相对位置都与实验事实相符.但由于对全势场的能带计算,禁带宽度误差始终大于 30%,且计算所得的价带中 d 电子、s 电子能带相对位置也与实验事实不符,因此赝势法计算结果的可信度未得到广泛承认.

其次,尽管已作了很大努力,GaN 中几种缺陷和杂质的本质以及它们对电导的影响仍然不清楚,如滞留光电导(persistent photoconductivity,PPC)效应.由于问题的复杂性,对 GaN 中由 Mg 杂质或 Ga 空位造成的空间局域化的能级改变,还没有见到“第一性原理、从头计算”方法的研究报道.

团簇埋入自洽(SCCE)算法是近年来发展起来的一种新的“第一性原理、从头计算”方法^[15].与能带计算不同的是,它解出的单电子本征函数是局域化的——每个单电子本征函数仅局域于系统所占空间的一小部分.这种局域化单电子波函数可与真实局域价电子的行为非常接近,因此对含局域价电子的晶体、杂质、表面等系统,SCCE 算法能给出与实验符合得相当好的结果.另一方面,本征函数的这个局域性使一个宏观系统可被分割成若干块,且每次可只计算其中一块,这使得 SCCE 算法可适用于许多以前无法求解的复杂真实系统.成功应用的例子有过渡金属氧化物 NiO 和 CoO(绝缘体)^[16,17]、金属镍、金属镍中吸有 H 原子的空位^[18]、胰蛋白酶

* 国家自然科学基金(批准号 69876028)资助的课题.

抑止因子 CMTI-I(蛋白质大分子)^[19,20]、镧镍合金 LaNi₅ 及其吸 H 后化合物 LaNi₅H₇^[21]。

把 SCCE 算法用于 GaN 系列材料的优点是:局域化的单电子本征函数特别适用于描述半导体中空间局域化的价电子,也适合于确定因 Mg 杂质或 Ga 空位所造成的电子结构的局域改变。本文用 SCCE 算法计算 GaN 晶体的电子结构,并进而计算 GaN 内 Ga 空位周围电子结构的局域改变。

2. 基本理论

根据密度泛函理论^[22]和 Kohn-Sham 假定,假定存在一个“无相互作用电子系统”,其基态电子密度等于真实系统基态电子密度 ρ ^[23],一个包含 N 个电子和 M 个固定原子核的系统的总能量可表示为(不含相对论效应,本文中采用原子单位制: $e^2 = 2, \hbar = 1, 2m_e = 1$)

$$E_s[\rho] = T_m[\rho] + E_{xc}[\rho] + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - 2 \sum_{j=1}^M \int \frac{\rho(\mathbf{r})Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} d\mathbf{r} + \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (1)$$

其中 $T_m[\rho]$ 为无相互作用电子系统的动能, $E_{xc}[\rho]$ 为交换-关联能。每个无相互作用电子可用一个定态单电子波函数 $\Phi_n^\sigma(\mathbf{r})$ 表示, $\Phi_n^\sigma(\mathbf{r})$ 也确定了该电子的密度分布和动能。无相互作用电子系统的电子密度和总动能为

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{up}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{dn}}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{占据} \dots l} |\Phi_l^{\text{up}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{\text{占据} \dots m} |\Phi_m^{\text{dn}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

$$T_m[\rho] = \sum_{\text{占据} \dots l} \int \Phi_l^{\text{up}*}(\mathbf{r}) (\mathbf{r} \nabla^2) \Phi_l^{\text{up}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\text{占据} \dots m} \int \Phi_m^{\text{dn}*}(\mathbf{r}) (\mathbf{r} \nabla^2) \Phi_m^{\text{dn}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

采用局域自旋密度近似(LSDA):

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho^{\text{up}}(\mathbf{r}), \rho^{\text{dn}}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

其中 ϵ_{xc} 为均匀电子气的交换-关联能密度。结合(2)–(4)式,在总电子数守恒条件下把(1)式对试探单电子波函数 $\Phi_n^{\sigma*}(\mathbf{r})$ 变分,即得到定态单电子薛定谔方程。由于实际计算中试探单电子波函数 $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 的形式受到限制,故可用两类不同的无相互作用电子来描述系统,它们分别对应不同的计算方法。

2.1. 扩展的无相互作用单电子模型

假定每一个无相互作用单电子波函数 $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 扩

展于系统所占有的全部空间,变分法导致著名的 Kohn-Sham 方程^[23]:

$$\left\{ -\nabla^2 + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - 2 \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right\} \Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_n^{\sigma} \Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

当 Kohn-Sham 方程用于自由团簇计算时,边界条件为 $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}) \xrightarrow{\mathbf{r} \text{ 逐渐远离团簇区域}} 0$;用于能带计算时, $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 满足周期性边界条件。

2.2. 局域化无相互作用单电子模型

假定每一个无相互作用单电子波函数 $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 仅分布于系统所占空间的一部分,系统可被分为 k 个(被埋入)团簇。对每一个团簇(电子密度用 ρ_1 表示),系统的其余部分被看作环境(电子密度用 ρ_2 表示,但和 ρ_1 有小的交迭)。由于所有 N 个 $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 都是局域化的,有($N = N_1 + N_2$):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\text{占据} \dots n, \sigma} |\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\text{占据} \dots n_1, \sigma} |\Phi_{n_1}^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{\text{占据} \dots n_2, \sigma} |\Phi_{n_2}^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 \equiv \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r}), \quad (2')$$

$$\begin{aligned} \mathcal{T}[\rho] &= \mathcal{T}[\rho_1 + \rho_2] \\ &= \sum_{\text{占据} \dots n, \sigma} \int \Phi_n^{\sigma*}(\mathbf{r}) (\mathbf{r} \nabla^2) \Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\text{占据} \dots n_1, \sigma} \int \Phi_{n_1}^{\sigma*}(\mathbf{r}) (\mathbf{r} \nabla^2) \Phi_{n_1}^{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \sum_{\text{占据} \dots n_2, \sigma} \int \Phi_{n_2}^{\sigma*}(\mathbf{r}) (\mathbf{r} \nabla^2) \Phi_{n_2}^{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\equiv \mathcal{T}[\rho_1] + \mathcal{T}[\rho_2]. \end{aligned} \quad (3')$$

在(1)式等号右边加上一个等于零的积分 $\int \rho_1(\mathbf{r}) \times V_{\text{or}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$,假定 $\rho_2(\mathbf{r})$ 固定,对(1)式变分,即得到 SCCE 算法的基本方程^[16]:

$$\left\{ -\nabla^2 + 2 \int \frac{\rho_1(\mathbf{r}') + \rho_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - 2 \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) + V_{\text{or}} \right\} \Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_n^{\sigma} \Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (5')$$

但(5')式中 $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 只代表局域于团簇区域的那部分

无相互作用电子. $V_{or}(\mathbf{r})$ 的定义如下:

$$V_{or}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 2 \sum_{j=1}^{M_2} \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} & \text{如果 } \mathbf{r} \text{ 在周围原子芯区,} \\ 0 & \text{其他,} \end{cases} \quad (6)$$

其中 M_2 为周围原子的数目. 可见, 在所有周围原子的芯区里, $V_{or}(\mathbf{r})$ 抵消了原子核产生的库仑势. 团簇电子若进入这些区域, 将只会感觉到电子-电子间的库仑排斥势, 从而被迫退出. 因此方程(5')中的 $\Phi_n^o(\mathbf{r})$ 满足因 $V_{or}(\mathbf{r})$ 而导致的特殊有限边界条件:

$$\Phi_n^o(\mathbf{r})|_{r \text{ 在周围原子芯区}} = 0. \quad (7)$$

另外, 通过对展开基函数的约束, $\Phi_n^o(\mathbf{r})$ 还满足边界条件:

$$\Phi_n^o(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \text{ 逐渐远离被埋入团簇区域}} 0. \quad (8)$$

对一个真实有限系统, 通过逐次计算所有 k 个被埋入团簇(5')式给出整个系统的一组完备的单电子本征函数, 它们使(1)式中的总能量最小. 对于晶体计算, 由于 $\rho(\mathbf{r})$ 具有周期性, 只需自洽计算一个被埋入团簇, 周围环境的 $\rho_2(\mathbf{r})$ 可由埋入团簇的 $\rho_1(\mathbf{r})$ 在三维方向周期性平移构成. 一个无限大晶体的周期性势可由足够多的周围原子来很好描述, 而不管被埋入团簇是大还是小.

简单叙述势 $V_{or}(\mathbf{r})$ 和边界条件(7)式的正确性. 显见, 若不计 $V_{or}(\mathbf{r})$, 方程(5')和 Kohn-Sham 方程(5)完全一样. 结合 $V_{or}(\mathbf{r})$ 的定义(6)式和特殊有限边界条件(7)式, 显然有 $\int \rho_1(\mathbf{r}) V_{or}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv 0$. 因此方程(5')中的 $V_{or}(\mathbf{r})$ 不改变系统总能量表达式. 根据 DFT 理论, 此时 SCCE 算法正确. 实际上这是数理方法中熟知的把边界条件(7)式转为方程(5')中的一个等效势 $V_{or}(\mathbf{r})$.

实际计算中, 需根据以下两个原则确定周围原子芯区的最佳半径: (1) 计算中没有“电子塌陷灾难”; (2) 残留在周围原子芯区内的团簇电子总数最小. 通常, 边界条件(7)式可在很高的精度内满足, 且当周围原子芯区的半径在最佳值附近时, 计算结果对半径不敏感.

需要强调以下 4 点:

(A) 在 SCCE 算法中, 一个真实有限系统被分割成 k 个被埋入团簇. 由于不同的被埋入团簇有不同的空间位置和周围原子, 我们实际上是用同一个哈密顿量, 但不同的边界条件(7)和(8)式来解出 k

组局域于不同团簇区域的单电子波函数 $\Phi_n^o(\mathbf{r})$. 考虑到等效势 $V_{or}(\mathbf{r})$ 的不同, 则可认为 k 组 $\Phi_n^o(\mathbf{r})$ 的有效哈密顿量不同.

(B) 给定一个边界条件, 方程(5)或(5')只能解出惟一的一组 $\Phi_n^o(\mathbf{r})$. 它们代表无相互作用电子. 单个 $|\Phi_n^o(\mathbf{r})|^2$ 与单个真实价电子的分布可能毫无相近之处.

(C) 由于基态能量 E_G 和电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 是由(1)式对试探单电子波函数 $\Phi_n^{*o}(\mathbf{r})$ 变分求得的. 根据变分原理, 只有当无相互作用单电子(试探单电子波函数 $\Phi_n^{*o}(\mathbf{r})$) 与真实价电子的行为接近时, 求得的“无相互作用电子系统”基态能量 E_G 才接近真实系统的基态能量, $\rho(\mathbf{r})$ 也才接近真实系统的基态电子密度.

(D) 一个周期性晶体中的真实价电子可以是局域的、部分局域的或准自由的, 但能带计算中使用的试探单电子波函数 $\Phi_n^{*o}(\mathbf{r})$ 是准自由的布洛赫函数, 它只与真实的准自由价电子的行为相近^[24]; SCCE 计算中使用的试探单电子波函数 $\Phi_n^{*o}(\mathbf{r})$ 是局域化函数, 它只与真实的局域或部分局域价电子的行为相近. 从这个意义上看, 能带计算对描述含准自由价电子的晶体而言是最好的, 而 SCCE 计算对描述含局域或部分局域价电子的晶体而言可能是最好的.

3. GaN 晶体计算结果

3.1. 计算模型

3.1.1. GaN 晶体有闪锌矿和纤锌矿两种结构

本文中只计算后者. 纤锌矿结构的对称性为 $C6mc$. 计算所取 $(\text{GaN})_4$ 团簇如图 1 所示. 位于中心的两个原子称为第 I 类: N_I 和 Ga_I . 位于周围的 6 个原

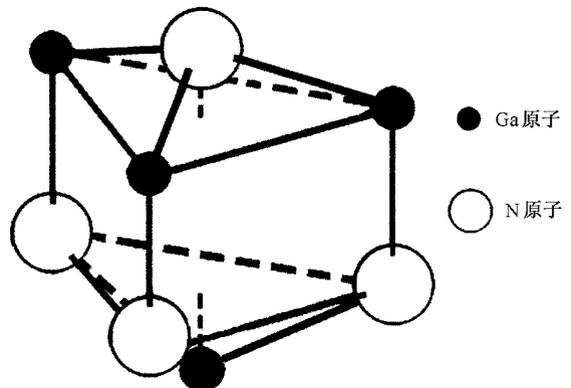


图 1 $(\text{GaN})_4$ 团簇结构

子称为第 II 类 N_{II} 和 Ga_{II} 。

3.1.2. 埋入环境

$(GaN)_4$ 团簇被埋入 178 个环境原子中, 环境原子周围再放置 7178 个点电荷, 考虑到 GaN 的离子性, 代表 Ga 和 N 的点电荷分别取 $+2e$ 和 $-2e$ 。团簇、环境原子以及周围点电荷均按 $C6mc$ 对称性排列。晶格常数采用文献中的实验确定值^[25]:

$$c = 0.5189 \text{ nm}, \quad a = 0.319 \text{ nm}, \quad \mu = 0.377.$$

3.1.3. 高斯基

Ga 原子优化的高斯基组取自文献 [26]。我们解开所有的缩并基, 并增加了一些弥散基。结构为 $14s11p6d$, 每个 Ga 原子有 77 个基。N 原子优化的高斯基组的 α 值取自文献 [27] 缩并系数取自文献 [28]。我们解开了大部分缩并基, 又增加了一些弥散基。结构为 $9s7p$, 每个 N 原子有 30 个基。整个 $(GaN)_4$ 埋入团簇共有 428 个高斯基。我们认为该高斯基组在团簇及其邻近区域内是接近充分的。具体的高斯基如表 1 所示。

表 1 计算所用的高斯基

基指数	基系数	基指数	基系数	基指数	基系数
N 原子(共 30 个基)					
s 基(9 个)					
74761.715	0.000050	2.33334710	1.0000	3.4051040	1.0000
11123.654	0.000394	0.9018560	1.0000	1.3500000	1.0000
2512.6857	0.002088	0.3583360	1.0000	0.5576960	1.0000
703.77729	0.008906	0.1410930	1.0000	0.2324490	1.0000
225.47879	0.032081	0.0600000	1.0000	0.0942640	1.0000
79.615810	0.097424	p 基(7 个)		0.0400000	1.0000
		126.66657	0.001152		
30.237283	1.0000	29.837389	0.009016		
12.263622	1.0000	9.3940380	0.040814		
Ga 原子(共 77 个基)					
s 基(14 个)					
337878.280	1.0000	0.18671257	1.0000	0.91113399	1.0000
50752.412	1.0000	0.06402973	1.0000	0.23851552	1.0000
11615.305	1.0000			0.06969948	1.0000
3327.7461	1.0000	p 基(11 个)			
1116.9600	1.0000	2365.0623	1.0000	d 基(6 个)	
419.69292	1.0000	575.47163	1.0000	63.559794	1.0000
169.76731	1.0000	187.82203	1.0000	17.878682	1.0000
72.810922	1.0000	71.837946	1.0000	6.0653341	1.0000
25.203814	1.0000	30.017139	1.0000	2.0718141	1.0000
10.701473	1.0000	13.216021	1.0000	0.84000000	1.0000
2.8450480	1.0000	5.5003630	1.0000	0.35000000	1.0000

3.1.4. 交换-关联势

在晶体以及后面的空位计算中, 都使用了由 Rajagopal 等人^[29]再参数化的 von Barth 和 Hedin 交换-关联势公式^[30]。

3.1.5. 空间格点

采用高斯基, 几乎所有积分都可解析求出, 但 V_{xc} 必须由数值计算求得, 因此需对空间分割取点, 共取了 1251124 个格点。在原子核周围, 靠近核的地

方点子密, 距核远的地方点子逐渐变稀; 在原子间区域格点为小立方体。

3.1.6. 原子芯区半径

由于需阻止团簇电子进入周围环境原子的芯区, 必须确定周围原子芯区半径。采用逐渐改变芯区半径, 同时自洽计算的方法, 分别确定了 Ga 和 N 的芯区半径:

$$R_{Ga} = 0.03029 \text{ nm}, \quad R_N = 0.06414 \text{ nm}.$$

在整个计算充分收敛后,残留在 178 个周围原子芯区里的团簇电子的总数小于 0.00142,这表明特殊边界条件(7)式在很高的精度内得到满足,因此计算结果有效.

3.1.7. 基准原胞

对于 GaN 晶体计算,考虑到两类原子间相互作用,团簇(GaN)₄不是晶体的固体物理学原胞.若直接用该团簇来构建周围原子的电子密度,会使总电子数出现偏差.因此我们选用(GaN)₄团簇中的 4 个原子作为基准原胞(第 I 类 Ga 和 N 各一个,第 II 类 Ga 和 N 各一个),并在构建周围原子的电子密度前先对基准原胞中每一类(Ga 和 N 两个原子)按总电子数 38 归一.根据 Mulliken 分析值,各原子的离子性如下: $N_{\text{I}}^{-1.23}$, $\text{Ga}_{\text{I}}^{+1.47}$, $N_{\text{II}}^{-2.38}$, $\text{Ga}_{\text{II}}^{+2.30}$,所以基准原胞缺少 0.16 个电子,但对半径为 0.082nm 的 Ga 原子球和半径为 0.106nm 的 N 原子球内电荷数值积分计算结果显示: Ga_{I} 原子球内电荷数比 31 少 3.14, N_{I} 原子球内电荷数比 7 多 0.44; Ga_{II} 原子球内电荷数比 31 少 3.24, N_{II} 原子球内电荷数比 7 多 0.81.转移电荷大多位于 Ga,N 原子球之间的区域,其归属实际上不明确.因此用归一后的基准原胞构建周围原子的电子密度,误差可以忽略.

3.2. 计算结果

计算结果显示自旋向上和向下电子的本征态相同.对任一种自旋,第 41 到第 76 个占据的本征态组成了 GaN 的价带.Mulliken 分析值显示第 41 到第 63 本征态主要属于 Ga 3d 能带,第 65 到第 76 本征态主要属于 N 2p 能带,第 46,47,48,64 态为较明显的 N 2s 和 Ga 3d 电子的杂化态.费米面以上第一个空态(第 77 态)是 N 2p 和 Ga 4s 电子的杂化态.具体见图 2(c),其中费米面取为能量零点.对 -10eV 以上(第 65 到第 76 态)N 2p 电子为主的本征态,用高斯函数进行了展宽.s,p,d 电子的高斯函数半高宽分别为 0.8,0.5 和 0.3eV.为了后面比较的方便, -10eV 以下只画出了没有展宽的 4 个本征态: d_{c} (第 63 态)和 d_{c} (第 41 态)分别为 Ga 3d 能带的上边沿和下边沿; s_{c} (第 64 态)为 N 2s 能带的上边沿, s_{c} (第 47 态)为靠近 N 2s 能带下边沿的 N 2s 和 Ga 3d 电子的杂化态.直接利用本征值可以得到如下结论:

- 1) 禁带宽度为 2.03eV;
- 2) N 2p 能带宽度为 8.25eV;
- 3) Ga 3d 能带的中心位置(以费米面能量为零

点)为 -16.27eV ;

- 4) Ga 3d 和 N 2s 能带交叠现象明显.

图 2(a)是 GaN 晶体的 x 射线光电子能谱(XPS).实验测得的禁带宽度为 3.5eV,N 2p 能带宽度为 7.4eV,Ga 3d 能带的中心位置为 -17.1eV ,N 2s 能带位于 Ga 3d 能带的上方,与 Ga 3d 能带基本没有交叠.可见上述计算值与实验值并不一致.

根据 Koopmans 定理,若某一轨道的电子移去时不引起系统其他轨道的改变,则该轨道电子的电离能等于轨道本征值.但实际计算中,一个电子移去后必将引起系统其他本征态的重新分布,因此就有误差.Slater 和 Janak 证明^[31-33]:在密度泛函理论中,如果所用的交换-关联势 E_{xc} 可认为是正确的,则计算所得的本征值(包括费米面)等于从该本征态移去一个电子所需的能量,其误差为总能量对该本征态电子占有数的二价导数.为降低误差,Slater 提出了过渡态方法^[31,32],使所考虑的单电子本征态的占有数不是 0 或 1,而是 0.5,这可使误差减小到总能量对该本征态电子占有数的三价导数.对于能带计算,由于价带、导带中的每一个无相互作用电子都是分布于全空间的准自由电子,移去这样一个准自由电子基本不影响其他电子的状态,因此能带计算中价带、导带的本征值可以相当好地代表该本征态电子的电离能而直接与实验数据比较.

但在团簇埋入自洽计算中,每一个无相互作用电子都是局域化电子,移去这样一个电子将引起系统其他本征态相当大的重新分布,使得基态本征值小于真实电离能,且误差较大,因此要用过渡态方法计算电离能和激发能.但是由于 SCCE 计算中当占有数从 1(或 0)变为 0.5 时,重新分布的只是被埋入团簇的电子,周围环境的电子分布无法改变,整个晶体并非完全弛豫.所以 SCCE 计算中过渡态方法得到的本征值要高于实际电离能.综上所述,在 SCCE 计算中,轨道的真实电离能介于该轨道的基态本征值和过渡态本征值之间.我们采用两个本征值的平均值作为理论计算的电离能与实验值进行比较.

3.3 激发能的过渡态计算

用过渡态方法计算了电子从费米面以下某占有态跃迁到费米面以上第一个空态的跃迁激发能.亦即同时强制费米面以下某占有态及费米面以上第一个空态的占有数为 0.5(整个系统的电中性不变),重新进行 SCCE 计算,则收敛后两个占有数为 0.5 的

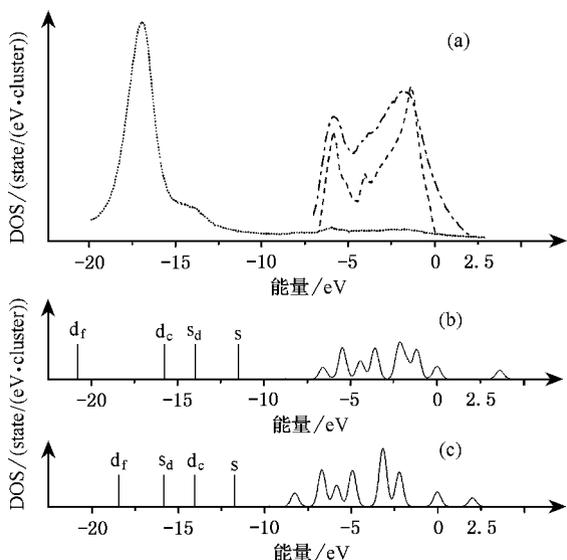


图 2 GaN 晶体价带电子态密度 (a)为实验 XPS (b)为过渡态计算修正后的能级 (c)为本征态能级

态的本征值之差即为该两态间的计算所得跃迁激发能.计算结果见表 2 中 $E_{semi} = E_i - E_{77}$.表 2 中 E_{full}

也等于 $E_i - E_{77}$,但为系统处于基态时费米面以下态(占有数为 1)的本征值与费米面以上第一个空态(第 77 态,占有数为零)的本征值之差.比较 E_{semi} 和 E_{full} 的差 ΔE ,则可以看出过渡态计算与原先计算结果的偏差幅度. E_{av} 是取 E_{semi} 和 E_{full} 的平均,也就是修正以后的跃迁激发能.而 E'_i 则是取费米面为能量零点后 E_{av} 的相对值.

在过渡态计算中,相对于原先的本征值,通常越是内层的能级,修正产生的能级负偏移一般越大;d, p, s 能级的修正偏移呈递减趋势;在某一能带中,非杂化能级之间的相对位置一般不发生交换,能带只是简单的发生平移.根据这些规律,可以由不多的几个关键能级修正得到很有意义的结果,不必将价带中所有的能级统统用过渡态方法计算一遍,因为后者的计算量很大,且不易收敛.

表 2 给出过渡态方法修正后的电离能.图 2(b)是把表 2 中第 65 到第 77 能级用高斯函数展宽后的能级密度图,与原先的本征能级图 2(c)有明显的不同.

表 2 被埋入团簇(GaN)₄ 部分轨道激发能的过渡态计算结果

基态能级 序数 i	$E_{full} = E_i - E_{77}$ (基态) /eV	$E_{semi} = E_i - E_{77}$ (过渡态) /eV	$\Delta E = E_{semi} - E_{full}$ /eV	$E_{av} = (E_{full} + E_{semi})/2$ /eV	能级相对于 E_F 的能量 E'_i /eV
76	-2.0341	-5.5171	-3.4831	-3.7756 ^{a)}	0.0000(E_F)
75—74	-4.2352	-5.6543	-1.4191	-4.9447	-1.1691
73	-5.1293	-6.0028	-0.8735	-5.5661	-1.7905
72—71	-5.2151	-6.7171	-1.5021	-5.9661	-2.1905
70—69	-6.9490	-7.7847	-0.8357	-7.3669	-3.5913
68	-7.8665	-8.5553	-0.6888	-8.2109	-4.4353
67—66	-8.7282	-9.7625	-1.0344	-9.2454	-5.4698
65	-10.288	-10.459	-0.1705	-10.373	-6.5977 ^{b)}
64	-13.755	-16.767	-3.0120	-15.261	-11.485 ^{c)}
63	-16.034	-22.833	-6.7988	-19.434	-15.658 ^{d)}
47	-17.780	-17.551	0.2286	-17.666	-13.890 ^{e)}
41	-20.576	-28.342	-7.7661	-24.459	-20.683 ^{f)}

a)为费米面能量,由 E_{av} 定义可知亦为修正后的 GaN 晶体的禁带宽度;b)为 N 2p 能带下边沿;c)为 N 2s 能带上边沿;d)为 Ga 3d 能带上边沿;e)为 Ga 3d 和 N 2s 的杂化态;f)为 Ga 3d 能带下边沿.

具体讨论如下:

1)费米面 表 2 中具体为第 76 能级,从第 76 能级至第 77 能级的跃迁能量即为禁带宽度,它从原来的 2.03eV 增大为 3.8eV,与实验值 3.5eV 相当接近.

2)靠近费米面的能级 这些能级对晶体的各种

特性影响较大.具体为表 2 中第 75(与 74 简并),73, 72(与 71 简并),70(与 69 简并),68,67(与 66 简并),65 能级,它们组成了主要为 N 2p 电子的能带,宽度从原来的 8.25eV 缩小为修正后的 7.2 eV,与实验值 7.5 eV 相当符合.

3)各能带的上下边沿能级 可确定整个能带的

宽度以及各能带的位置(绝对位置和能带间的相对位置).表2中具体为第76和65能级(N 2p能带上下边沿),第63和41能级(Ga 3d能带上下边沿).由图2可见,以费米能级 E_F 为能量零点,Ga 3d能带的中心约为 -18eV (实验值为 -17.1eV),宽度为 5eV ,与图3(a)中XPS的Ga 3d峰宽相符.

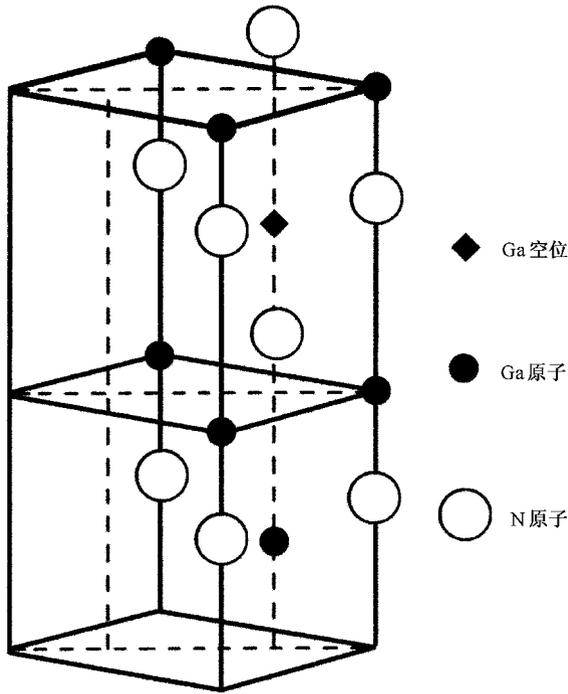


图3 Ga_7N_8 团簇示意图

4)能带中有代表性的杂化能级,可确定能带交叠是否真实存在.如果修正后该能级仍然位于原先的能带中,说明有交叠,反之不然.表2中具体为第47能级,用于判断Ga 3d能带和N 2s能带是否交叠.过渡态计算结果显示:原本交迭的Ga 3d能带和N 2s能带实际上是基本分离的,N 2s能带实际上位于Ga 3d能带的上方.这与实验结果符合.

5)为了后面讨论的需要,我们用过渡态方法计算了费米面上第一个空态(第77态)的电子亲和势.把它和本征值平均,得第77空态的电子亲和势的估计值为 -5.3eV .

综上所述,SCCE算法结果与GaN晶体的所有实验数据都很好符合. SCCE计算与能带计算的基本方程一样,且我们的计算也用了LSDA近似.惟一不同的是:两种计算使用的试探单电子波函数 $\Phi_n^c(r)$ 分别是局域化的和准自由的.因为GaN晶体中真实价电子是局域或部分局域的,根据第2节末

(D)的观点,采用局域化 $\Phi_n^c(r)$ 的团簇埋入自洽计算应可很好描述GaN晶体中局域化价电子的行为.

作为对上述观点的验证,表1中增加了5个基指数为0.02到0.03的更为弥散的高斯基,进行了粗略的计算(未充分收敛).结果显示本征态的禁带宽度变小.增加弥散高斯基意味着边界条件 $\Phi_n^c(r)$ r 逐渐远离被埋入团簇区域 $\rightarrow 0$ 的速度变慢,或者说单个 $\Phi_n^c(r)$ 的空间分布区域变大,因此将趋向能带计算的结果.实际上,如果单个 $\Phi_n^c(r)$ 的分布区域可扩展到晶体所处的全空间,则SCCE计算就转化成了能带计算.

4. GaN 晶体中的 Ga 空位计算结果

4.1. 计算模型

得到了GaN晶体体电荷密度分布 $\rho_{\text{体}}(r)$ 后,GaN晶体中Ga空位的电子结构可如下计算:近似认为只有Ga空位周围近邻原子的电荷密度分布与 $\rho_{\text{体}}(r)$ 不同,被埋入团簇包含Ga空位及其周围近邻原子,系统其余部分的电荷密度由 $\rho_{\text{体}}(r)$ 构成,并在计算中保持不变.由于计算机条件的限制,构筑团簇时只考虑了最近邻原子.

4.1.1. 被埋入团簇 Ga_7N_8 含1个Ga空位、7个Ga原子和8个N原子.不考虑空位所造成的晶格畸变,则空间结构和晶格常数与晶体计算相同.具体结构见图3.

4.1.2. 埋入环境 团簇被埋入752个环境原子中,以Ga空位为坐标系原点,其余各原子排列方式及晶格常数同晶体计算.在环境原子以外,放置了7414个点电荷,代表Ga和N的点电荷分别取 $+2e$ 和 $-2e$.

4.1.3. 高斯基 同GaN晶体计算.

4.1.4. 空间格点 共取了2995260个空间格点.

4.1.5. 周围原子芯区半径:

$$R_{\text{Ga}} = 0.03029\text{nm}, R_{\text{N}} = 0.06414\text{nm}.$$

在整个计算收敛后,残留在周围原子芯区里的团簇电子的总数小于0.00135.这表明特殊边界条件(7)式在很高的精度内得到满足,因此计算结果有效.

4.1.6. 收敛性 我们发现计算属于内禀发散的.为了得到收敛的结果,把费米面附近几个能级的

占有数设成固定值:第 136 能级,占有数为 0.92;第 137 能级,占有数为 0.46;第 138 和第 139 能级(兼并态),占有数为 0.06.此时计算收敛,但计算值实际上对应于非绝对零度的情况.费米面能量近似取为第 137 能级的本征值.

4.2. 结果与讨论

我们计算的晶体中空位浓度相当于 $\frac{1}{768}$,因此空位能级应当是局域的分立能级.但为了比较方便地与无空位的晶体情况作比较,也用高斯函数对空位的本征能级进行了展宽,*s*,*p*,*d* 电子的高斯峰半高宽分别取为 0.8,0.5 和 0.3eV.图 4 给出晶体和空位费米面下 N 2p 能带的总的态密度分布对比图.图中两条曲线的团簇不同.计算晶体时被埋入团簇 (GaN)₄ 含 152 个电子,而计算空位时被埋入团簇 Ga₇N₈ 含 273 个电子.因此两条曲线下的总面积不同,后者约近似为前者的两倍.假如两种情况的态密度相同,则空位的每个峰均应显著高于晶体的相应峰.

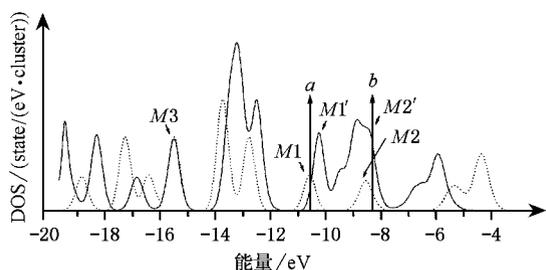


图 4 GaN 晶体及其空位的态密度.虚线为晶体的总态密度,实线为空位的总态密度,*a* 为晶体费米能量位置,*b* 为空位费米能量位置

对结果讨论如下:

1. 空位的 N 2p 能带是一个杂化的、未填满的能带.费米面位于该能带的上边沿,即态密度迅速下降的部位.这显示了金属性.当然,由于空位能级实际上是局域化的,不能说它变成了金属.

2. 相对于晶体,空位的费米面上升了 2.26 eV,从 *M1* 移到了 *M2'* 处.空位的 N 2p 能带比晶体的宽,能级发生不同方向的偏移:在 *M3* 峰左边的各峰向左边偏移,而右边(费米面以下)各峰则向右偏移.

M1 和 *M1'*,*M2* 和 *M2'* 是空位产生前后相对应的两组峰.在空位产生后,原先 *M1* 和 *M2* 峰中间的禁带区域产生了一些新的分立能级(图上是连续的).

3. Mulliken 分析表明,费米面处能级主要由 Ga 空位周围 N 原子的共价 2p 电子构成.

据此,我们对 GaN 晶体中 Ga 空位的作用解释如下:Ga 空位使其最近邻 N 原子的共价 2p 电子能量上升约 2.26 eV,从而高于周围正常晶格的费米面.但若这样一个共价 2p 电子在吸收了外界能量后克服势垒跳到周围正常晶格处成为传导电子,则由第 4 节中 GaN 晶体第 77 空态电子亲和势的计算结果可知,Ga 空位处的费米能量又将低于周围正常晶格的费米面,使该传导电子有较大的概率回到空位处.若空位周围的晶格畸变可阻止传导电子的返回,即可形成长时间滞留光电导现象.因此,有晶格畸变的空位态的计算是下一步的工作.

5. 总 结

本文用 SCCE 算法对 GaN 晶体进行了全电子、全势场、自旋极化的从头计算,得到了晶体基态的电子结构.根据过渡态方法计算的价带中各能级的激发能,得到了 GaN 晶体的禁带宽度为 3.8 eV,以及价带中 N 2p 能带、N 2s 能带和 Ga 3d 能带之间的相对位置.计算结果与实验值符合得相当好.注意到上述计算使用了通常的交换-关联势.我们认为其成功是由于 GaN 晶体中的价电子基本上是局域化的,因此可被“局域化无相互作用单电子模型”很好描述.

在得到 GaN 晶体体电荷密度后,本文用 SCCE 算法进一步计算了 GaN 晶体中单个 Ga 空位周围(无晶格畸变)的电子结构.发现 Ga 空位周围的费米面比正常晶格的费米面高了约 2.26 eV.因此 Ga 空位周围 N 原子的处于费米面上的 2p 电子很易被激发成正常晶格处的传导电子.但根据 GaN 晶体中最低未占据态的电子亲和势计算,得到电子的正常晶格处的费米面能量又将上升并超过 Ga 空位周围的费米面,使传导电子有较大概率返回原处.我们猜想,如果 Ga 空位周围的晶格畸变以某种机理阻止、延缓传导电子的返回,就产生了滞留光电导现象.

- [1] Hirsch M T , Wolk J A , Walukiewicz W and Haller E E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1098
- [2] Vogel D , Kruger P and Pollmann J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12836
- [3] der Kellen S B and Freeman A J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11187
- [4] Lambrecht W R L and Segall B 1994 *Properties of Group III Nitrides* ed by J H Edgar (London : IEE) p125
- [5] Fiorentini V , Methfessel M and Scheffler M 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13353
- [6] Christensen N E and Gorzyca I 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4397
- [7] Yuan J S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2429 (in Chinese) [苑进社等 2001 物理学报 **50** 2429]
- [8] Xu Y N and Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335
- [9] Wright A F and Nelson J S 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2159
- [10] Rubio A , Corkill J L , Cohen M L , Shirley E L and Louie S G 1993 *Phys. Rev. B* **48** 11810
- [11] Van Camp P E , Van Doren V F and Devreese J T 1991 *Phys. Rev. B* **44** 9056
Van Camp P E *et al* 1992 *Solid State Commun.* **81** 23
- [12] Palumbo M , Bertom C M , Reining L and Finocchi F 1993 *Physica B* **185** 404
- [13] Grinyaev S N , Malakhev V Ya and Chaldyshev V A 1986 *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* **4** 69
- [14] Min B J , Chan C T and Ho K M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 1159
- [15] Zheng H P 1997 *Phys. Lett. A* **226** 223
Zheng H P 1997 *Phys. Lett. A* **231** 453
- [16] Zheng H P 1993 *Phys. Rev. B* **48** 14868
- [17] Zheng H P 1995 *Physica B* **212** 125
- [18] Zheng H P , Rao B K , Khanna S N and Jena P 1997 *Phys. Rev. B* **55** 4174
- [19] Zheng H P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 5500
- [20] Zheng H P 2000 *Prog. Phys.* **20** 291 (in Chinese) [郑浩平 2000 物理学进展 **20** 291]
- [21] Zheng H P , Wang Y and Ma G C *Euro. Phys. J. B* accepted.
- [22] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [23] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [24] Zheng H P and He J 2001 *J. Tongji University (Nature Science)* **29** 593 (in Chinese) [郑浩平、何 军 2001 同济大学学报(自然科学版) **29** 593]
- [25] Schulz H and Thiemann K H 1977 *Solid State Commun.* **23** 815
- [26] Huzinaga S 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 4245
- [27] Van Duijneveldt F B 1971 *IBM Res. J.* **945** 16437
- [28] Lie G L and Clementi E 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 1275
- [29] Rajagopal A K , Singhal S and Kimball J (unpublished) as quoted by A K Rajagopal 1979 in *Advances in Chemical Physics* vol **41** ed by G I Prigogine and S A Rice (New York : Wiley) p. 59
- [30] von Barth U and Hedim L 1972 *J. Phys. C* **5** 1629
- [31] Slater J C and Wood J H 1971 *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* **4** 3
- [32] Slater J C 1972 *Adv. Quantum Chem.* **6** 1
- [33] Janak J F 1978 *Phys. Rev. B* **18** 7165

The electronic structure of GaN and a single Ga-vacancy in GaN crystal *

He Jun Zheng Hao-Ping

(Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

(Received 22 July 2001 ; revised manuscript received 10 April 2002)

Abstract

The spin-polarized , all-electron , full-potential *ab initio* calculations have been performed for the electronic structure of a wide band-gap semiconductor GaN using the self-consistent cluster-embedding (SCCE) calculation method. The obtained band-gap and relative positions of N 2p , N 2s and Ga 3d valence bands agree with the experimental data. Using the bulk results , the electronic structure of a single Ga - vacancy in GaN crystal (without lattice distortion) is calculated. It is shown that the Fermi level around the Ga - vacancy is much higher than the Fermi level of a normal lattice. So it should be easy for the 2p electrons at the Fermi level , which belongs to the N atoms around the Ga - vacancy , to become conducting electrons at the normal lattice.

Keywords : GaN , electronic structure , self-consistent cluster-embedding calculation

PACC : 7110 , 0270 , 6170

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69876028).