

六方 AlN 本征缺陷的第一性原理研究*

耶红刚 陈光德 竹有章 张俊武

(西安交通大学应用物理系, 西安 710049)

(2006 年 12 月 3 日收到, 2006 年 12 月 15 日收到修改稿)

用基于密度泛函理论平面波赝势法首先对六方 AlN 本征点缺陷(氮空位、铝空位、氮替代铝、铝替代氮、氮间隙、铝间隙)存在时的晶格结构进行优化, 得到其稳定结构, 然后通过各缺陷形成能的计算可得知其在生长过程中形成的难易程度, 最后从态密度的角度对各种本征点缺陷引起的缺陷能级及电子占据情况进行了分析, 发现除氮空位外其他本征缺陷在带隙中形成的能级都很深, 要得到 n 型或 p 型 AlN 必须要引入外来杂质, 计算得到的本征缺陷能级对于分析 AlN 的一些非带边辐射机理有重要帮助.

关键词: 六方 AlN, 形成能, 缺陷能级, 态密度

PACC: 7115J, 7155G, 7120H

1. 引 言

六方纤锌矿结构是 AlN 最稳定、最常见的结构, 属于直接带隙半导体, 带隙宽度 6.2 eV, 是带隙宽度最大的氮化物半导体, 适合于做紫外发光及探测器件, 因具有优良的力学性能、很高的热导率和热稳定性, 使其在高温大功率光电器件方面具有巨大的潜在应用价值^[1]. 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 AlGaIn 已应用在 AlGaIn/GaN 量子阱结构器件中^[2,3]. 这些应用都要求能实现其 n 型和 p 型掺杂, 而关于氮化物半导体的掺杂问题, 特别是 p 型掺杂一直是制约其发展的最重要原因之一, 有关 AlN, AlGaIn 的掺杂问题也不例外^[4,5]. 由于 AlN 比 GaN 的带隙宽度大得多, 研究发现 AlN 的 p 型掺杂要比 GaN 更困难^[6]. 搞清楚有关杂质及缺陷的具体特性, 对于研究半导体掺杂技术具有重要指导意义. 实验发现 AlN 具有类似于 GaN 黄带的紫光辐射带^[7], 研究清楚 AlN 的杂质及缺陷能级, 对于研究 AlN 紫带的发光机理也有帮助.

研究半导体材料缺陷及杂质能级除了各种实验方法外, 模拟计算也是一个很有效的手段. 关于 AlN 杂质及缺陷能级的模拟计算研究已有很多报道, Mattila 等人用平面波赝势法计算了立方 AlN 中 O 点

缺陷的杂质能级^[8]; Fara 等人用同样方法计算了六方 AlN 空位缺陷及 Be, Mg, Si, C 替位杂质的能级^[9]; Gorezyca 等人用 LMTO 法计算了立方 AlN 的缺陷能级^[10]; Stampfl 等人对六方和立方 AlN 的杂质能级进行了比较^[11]; Andrew 等人用 B3LYP 法对六方 AlN 空位的缺陷能级进行了深入研究^[12]. 这些方法大多是通过计算不通电荷态缺陷的形成能随费米能级的变化来确定杂质能级.

对于不同方法, 不同条件下生长的 AlN 所表现出来的共同性质, 如非带边辐射的紫光辐射带^[7], 很可能是与其本征缺陷有关, 而不是外来杂质造成的结果. 本文用基于密度泛函理论平面波赝势法, 从态密度的角度对六方 AlN 本征点缺陷的电子结构进行研究, 包括氮空位(V_N), 铝空位(V_{Al}), 氮替代铝(N_{Al}), 铝替代氮(Al_N), 氮间隙(N_i), 铝间隙(Al_i), 所得结论和有关报道基本一致. 首先进行结构优化, 得到各种缺陷情况下最稳定的原子构型, 然后通过计算各缺陷的形成能, 可得知其在生长过程中形成的难易程度及热平衡状态下在体材料中的分布密度; 通过总体态密度的计算, 确定各缺陷引起的缺陷能级位置及电子占据情况.

2. 计算方法及模型

基于密度泛函理论的平面波赝势法是目前相对

* 国家自然科学基金(批准号: 10474078)资助的课题.

成熟的晶体电子结构计算方法,即把粒子的真实势用赝势代替,电子波函数用平面波基组展开,交换相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)等进行校正.本文计算采用超软赝势,交换相关能用 GGA 下的 PW91 交换相关势函数,选取 $5 \times 5 \times 4$ 的 Monkorsht-park K 点对全 Brillouin 区求和.计算所用的超胞由 $2 \times 2 \times 2$ 个原胞组成,共 32 个原子,晶格参数取实验值($a = b = 0.312 \text{ nm}$, $c = 0.498 \text{ nm}$),整个体系为电中性.采用 32 个原子的超胞是目前第一性原理计算普遍采用的超胞大小,因为更大尺寸超胞需要的计算代价是难以接受的.

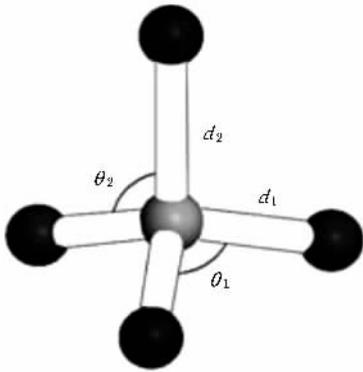


图 1 空位及反位缺陷模型示意图(V_N (V_{Al}):灰色球处的 N(Al) 原子被去掉,黑色球为 Al(N)原子; N_{Al} (Al_N):五个球都为 N(Al) 原子)

在理想的六方 AlN 晶体中,每一个原子和周围四个异类原子构成四面体结构,进行空位(反位)缺陷计算时用空位(反位原子)替换四面体中心的原子,具体如图 1 示意图所示.然后进行结构优化计算,在超胞尺寸保持不变的情况下使各原子充分弛豫到能量及应力最低的位置.计算用平面波截断能为 250 eV ,要求总能量收敛于 10^{-5} eV/atom ,每个原子上的应力低于 0.3 eV/nm .优化结果如表 1 所示.

表 1 空位及反位原子充分弛豫后引起的键长及键角变化

	d_1/nm	d_2/nm	$\theta_1/(\text{°})$	$\theta_2/(\text{°})$
AlN	0.189	0.190	110.8	108.2
V_N	0.189	0.187	110.8	108.1
V_{Al}	0.218	0.215	110.7	108.2
N_{Al}	0.214	0.143	103.3	115.1
Al_N	0.226	0.222	97.7	119.6

在图 1 中, d_2 对应 c 轴方向([0001]方向)的键,由于对称性其他三个键的长度都等于 d_1 .对于

空位缺陷,灰色原子是不存在的,各键长及键角的数据是假定在弛豫前的理想位置仍有一个原子,如果周围近邻的四个原子有移动, $d_1, d_2, \theta_1, \theta_2$ 四个参数就会有变化.从表 1 的结果可知, V_N 时键长及键角的变化量很小,但仍可以看出 V_N 周围的铝原子向内略微有收缩; V_{Al} 情况下,最近邻的 N 原子有明显的向外扩张,这些结果和有关报道一致^[11,12]. N_{Al} 后 d_1 键明显变长而 d_2 键明显收缩,反位 N 原子沿 c 轴方向向上移动,这种移动在 GaN 中也有发生,能够形成一种很稳定的结构^[11,13]. Al_N 后四个键键长都在增加,周围的四个 Al 原子都向外扩张,这是 Al 原子体积较大造成的.

N_i 和 Al_i 的原子结构优化计算结果如图 2 所示,图中只画出了超胞结构中间隙原子及其近邻原子部分.计算用平面波截断能为 300 eV ,其他参数与前边相同.间隙原子首先被放在六棱柱中轴线上两个原子层中间的位置,经过弛豫后,氮原子移动到图 2(a)所示的位置,发现正好位于和它成键的三个最近邻 Al 原子构成的平面内,并且和最近邻的一个 N 原子形成三重键,类似于一个 N_2 分子,后边的计算发现 N_i 形成的杂质能级与该三重键有重要关系. Al_i 优化后的结果如图 2(b)所示,间隙 Al 原子也偏离了中心位置,但是移动尺度明显小于氮原子.

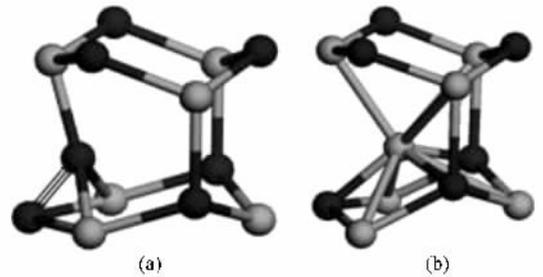


图 2 氮间隙(a)和氧间隙(b)掺杂情况下结构优化的结果

3. 形成能计算

缺陷的形成能反映了缺陷在主体材料中形成的难易程度,形成能越大的缺陷越难形成,反之则容易形成.在热平衡的晶体中形成能大的缺陷的数密度低,形成能小的缺陷的数密度大.带电量为 q 的点缺陷的形成能定义^[14,15]为

$$E_f(q) = E_b(q) - n_{Al}\mu_{Al} - n_N\mu_N + q(E_v + \mu_e), \quad (1)$$

式中 $E_D(q)$ 为包含缺陷的超胞总能量, n_{Al} , n_N 分别为超胞中的 Al 和 N 原子数, μ_{Al} , μ_N 分别为 Al 和 N 原子的化学势, E_v 为价带顶能量, μ_e 为电子化学势, 即费米能级. 在 (1) 式中 μ_{Al} , μ_N 通常是不能得到的, 但是容易得知两者之和以及两者之差满足如下关系:

$$\mu_{AlN(bulk)} = \mu_{Al} + \mu_N, \quad (2)$$

$$\Delta\mu = (\mu_{Al} - \mu_N) - (\mu_{Al(bulk)} - \mu_{N(N_2)}), \quad (3)$$

$$\Delta H < \Delta\mu < -\Delta H, \quad (4)$$

$\mu_{AlN(bulk)}$, $\mu_{Al(bulk)}$, $\mu_{N(N_2)}$ 依次为理想 AlN 体单晶的化学势、固态金属 Al 的化学势、氮分子中 N 原子的化学势, 都可以通过计算得到. $\Delta\mu$ 虽还是一个未知量, 但是它的取值范围如 (4) 式所示, 其中 ΔH 为 AlN 的形成焓 (对于稳定的物质为负值), 也可以通过计算得到. 在富 N 的生长环境下, $\Delta\mu = \Delta H$, 在富 Al 的生长环境下, $\Delta\mu = -\Delta H$. 因此 (1) 式可以被写为如下形式:

$$\begin{aligned} E_F(q) = & E_D(q) + q(E_v + \mu_e) \\ & - \frac{1}{2}(n_{Al} - n_N)(\mu_{Al(bulk)} - \mu_{N(bulk)}) \\ & - \frac{1}{2}(n_{Al} + n_N)\mu_{AlN(bulk)} \\ & - \frac{1}{2}(n_{Al} - n_N)\Delta\mu. \end{aligned} \quad (5)$$

据此可以分别计算出在富 N 和富 Al 情况下的缺陷形成能, 一般情况的形成能取值应该在这两者之间. 本文计算了 AlN 六种本征缺陷分别在富 N 和富 Al 情况下的形成能, 结果如表 2 所示.

表 2 六方 AlN 本征缺陷的形成能

	富 N/eV	富 Al/eV
V_N	6.70	2.84
V_{Al}	5.61	9.47
N_{Al}	5.95	13.68
Al_N	15.48	7.75
Ni	3.33	7.19
Al_i	13.01	9.20

从表 2 的结果可以看出, V_N 的形成能总体较低, 容易形成, 特别是在富 Al 的生长环境下. V_{Al} 和 V_N 相比具有较大的形成能, 但是和其他缺陷相比, 形成能还不是很大, 还应认为较容易形成. N_{Al} 和 Al_N 两种缺陷总体具有较大的形成能, 不易形成, 只是在富 N 的情况下 N_{Al} 可能形成, 在富 Al 的环境下 Al_N

有可能形成. Ni 和 Al_i 的情况完全不同, N_i 的形成能在两种情况下相对都很小, 很容易形成, 特别式富 N 情况下; 而 Al_i 在两种情况下都不容易形成, 这一方面是因为 N 原子的体积较 Al 原子小得多; 另一方面, 从图 2 可以看出间隙 N 原子能够和近邻的三个 Al 原子形成稳定的共价键, 键长 (0.182 nm) 比理想 AlN 晶体中的 N—Al 键还短, 而且能够和最邻近的一个 N 原子形成更稳定的 N≡N 三重键, 间隙 N 原子并没有使局部晶格膨胀, 而间隙 Al 原子的引入使得周围原子向外移动, 晶格膨胀, 形成的结构没有 N_i 稳定.

本文计算的只是电中性条件下本征缺陷的形成能, 缺陷的形成能会随着其带电量及费米能级的位置而变化, 有关情况有待进一步研究.

4. 电子结构

由于缺陷态的计算都采用了较大的超胞, 计算出的能带结构很复杂, 不利于分析, 从态密度的角度对电子结构进行分析更方便. 六方 AlN 体单晶及其六种本征点缺陷的总体态密度分布如图 3 所示, 图中的竖直虚线标识了基态下费米能级的位置. 由于计算直接得到的结果都是把每种缺陷状态下的费米能级所在位置标定为能量零点, 这样不利于比较, 图 3 中对能量进行了重新标定, 使各种缺陷结构的 $N2s$ 态的峰值和理想 AlN 保持一致, 位于 -12.31 eV 处^[16]. 这是因为从成键的角度讲, 在 AlN 晶体中 Al 原子的 3s 和 3p 电子共同参与成键, 而 N 原子的主要是 2p 态三个电子参与成键, 2s 电子没有参与. $N2s$ 态对应的能级较深, 受杂质原子的影响很小, 电子能量应该是基本相同的.

为了进行比较, 图 3 中首先给出了理想六方 AlN 的总态密度分布. 从图中可以看出, 计算所得的带隙宽度约 4.3 eV, 比实验值 6.2 eV 小约 31%. 这是密度泛函理论在 LDA 和 GGA 近似下进行计算的必然结果. 导带底态密度变化很陡峭, 这和 InN 的情况完全不同, 说明导带底电子具有较大的有效质量, 电子迁移率低.

从 V_N 的总体态密度分布可以看出, V_N 在价带顶 (VBM) 之上和导带底 (CBM) 之下各形成了一个缺陷态, 具有一定宽度, 而不是很窄的缺陷能级. 这是因为计算所用的超胞不是足够的大, 缺陷浓度太高, 相邻缺陷的波函数有重叠, 导致缺陷能级扩展为能

带(缺陷态)缺陷态和价带及导带的带尾有一定重叠. 为了便于说明, 我们把缺陷态的能量中心定义为对应的缺陷能级, 即缺陷态填满电子时所具有的能量和这些电子全部集中在缺陷能级上具有相同的能量. 这样 V_N 形成的两个缺陷能级分别位于 VBM 以上 0.2 eV 和 VBM 以下 0.3 eV 处. 通过积分可得, 较低的缺陷能级能容纳两个电子且已被占满, 是一个类 s 态的能级, 较高的缺陷能级可以容纳六个电子, 基态下只有一个电子占据, 是一个类 p 态的能级. 所以 V_N 应表现为深施主. 这些结果和 Stampff^[11], Andrew 等人^[12]的计算结果一致. 但是, 在立方 AlN 中, V_N 的类 p 态能级进入导带, 在导带底形成了一个局域态, 这是六方 AlN 和立方 AlN 本征缺陷能级的最大区别^[15].

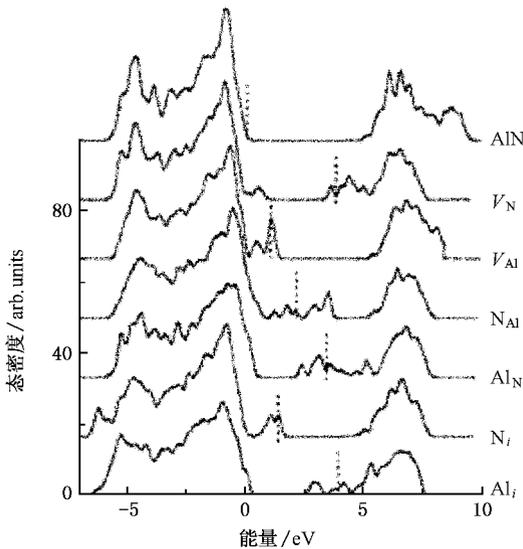


图3 六方 AlN 及其本征缺陷下的总态密度分布, 竖直线为基态费米能级的位置

V_{Al} 在 VBM 以上约 0.7 eV 处形成了一个缺陷能级. 通过积分可知, 该缺陷能级能够容纳六个电子, 基态下只填充了三个电子. 因此一般表现为受主能级. 还可以看出, 该缺陷态由明显的两个峰组成, 和 Andrew 等人^[12]用 C_{98} B3LYP 方法计算的结果一致, 但是 Andrew 等人用 VASP GGA 和 C_{98} GGA 的计算结果只有一个峰, 认为出现两个峰的原因是 B3LYP 方法高估了未占据态的能级, 导致占据态和未占据态分离的结果. 本文用 FW91 GGA 计算得到的也是两个峰, 而且较高能态的峰并不是空态, 有一个电子占据, 说明两个峰值的分离有别的原因.

N_{Al} 在 VBM 以上约 0.9 eV 和 2.4 eV 处分别形成

了一个缺陷能级. 前者能够容纳两个电子, 已被完全占据, 后者能够容纳四个电子, 四个位置全空. 在立方 AlN 中该空能级能够容纳六个电子, 这是一个不同之处^[11]. 随着费米能级位置的不同, N_{Al} 可能表现为施主或受主.

Al_N 在 VBM 以上约 2.7 eV 和 CBM 以下约 0.6 eV 处各形成了一个缺陷能级, 前者可以容纳六个电子, 基态下有四个电子占据, 随着费米能级位置的不同, 可表现为施主或受主能级. 后者可以容纳两个电子, 为空能级, 由于 Al_N 的形成能很大, 一般不容易形成, 所以关于它的缺陷能级没有看到报道. 在立方 AlN 中, 由于带隙宽度相对较小, 较高的这一空能级没有出现^[11].

N_i 在 VBM 以上约 1.0 eV 处形成了一个缺陷能级. 积分可得该缺陷能级可容纳四个电子, 基态下有三个电子占据. 通过原子轨道分析发现, 该杂质能级主要是与间隙 N 原子和最近 N 原子形成的 $N=N$ 三重键有关. 表现为施主还是受主仍然依赖于费米能级的位置.

Al_i 在 VBM 以上 2.6 eV 和 3.6 eV 处形成了两个类 s 态缺陷能级, 都能够容纳两个电子, 基态情况下较低的能级已被占满, 较高的能级有一个电子占据. 因此, 一般情况下表现为施主能级.

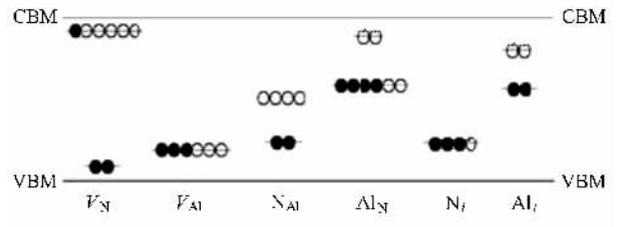


图4 六方 AlN 本征点缺陷形成的缺陷能级示意图(实心圆点表示有电子占据, 空心圆点表示没有电子占据)

以上结果可总结为图 4 所示. 可以看出, 只有 V_N 形成了一个相对较浅的施主能级(300 meV), 对于六方 AlN 的 n 型导电会有一定贡献, 对人为 p 型掺杂会有一定补偿作用. 但是要得到高载流子密度的 n 型 AlN 必须引入外来杂质原子. 其他本征缺陷对应的能级都很深, 不会对 AlN 的导电类型有明显影响, 要得到 p 型六方 AlN 也必须依靠其他外来原子掺杂.

Nepal 等人在实验上发现了 5.87 eV 处的光致辐射峰^[17], 并用实验方法指认其为 V_N 形成的施主能级到价带的辐射, 对应缺陷能级为 260 meV, 与本

文计算结果(300 meV)基本一致.另外,Cao等人实验上发现了峰值为420 nm的发光^[18],Yue等人发现了峰值在3.32 eV,2.8 eV,2.28 eV处的发光^[19],Zhao等人发现了峰值在3.26 eV处的发光^[20],对于这些发光的机理还没有定论,但是都被认为与本征缺陷有关,本文的计算结果对于进一步确认这些发光的机理有一定帮助.

5. 结 论

用基于密度泛函理论平面波赝势法对六方AlN六种本征点缺陷进行了研究.通过对弛豫后点缺陷

的形成能进行计算,发现 V_N, V_{Al}, N_i 具有较小的形成能,较易形成,其他三种点缺陷的形成能较高,难以形成.通过对六种本征点缺陷态密度的计算来确定缺陷能级及其电子占据情况,结果如图4所示,除了 V_N 形成了一个相对较浅的施主能级,其他本征缺陷形成的能级都很深,对AlN的导电类型不会有明显影响,要得到n型或p型的AlN都必须引入其他杂质.实验上发现了 V_N 相关的辐射峰,对应的施主能级(260 meV)位置与计算结果基本一致.计算得到的其他缺陷能级,对于指认AlN其他的非带边辐射机理也有一定帮助.

-
- [1] Monemar B, Mater J 1999 *Sci. Mater. Electron* **10** 227
- [2] Zhang J F, Wang C, Zhang J C, Hao Y 2006 *Chinese Physics* **15** 1060
- [3] Wang C, Feng Q, Hao Y, Wan H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6085 (in Chinese)[王冲、冯倩、郝跃、万辉 2006 物理学报 **55** 6085]
- [4] Nam K B, Nakarmi M L, Li J, Lin J Y, Jiang H X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 878
- [5] Nepal N, Nakarmi M L, Jang H U, Lin J Y, Jiang H X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 192111
- [6] Stampfl C, Van de Walle C G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 459
- [7] Mattila T, Nieminen R M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9571
- [8] Mattila T, Nieminen R M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16676
- [9] Fara A, Bernardini F, Fiorentini V 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2001
- [10] Gorezyca I, Svane V, Christensen N E 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8147
- [11] Stampfl C, Van de Walle C G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155212
- [12] Andrew H, Salvy P R, Dougal G M 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4890
- [13] Mattila T, Seitsonen A P, Nieminen R M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1474
- [14] Poykko S, Puska M J, Nieminen R M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3813
- [15] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [16] Shen Y W, Kang J Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 645 (in Chinese) [沈耀文、康俊勇 2002 物理学报 **51** 645]
- [17] Nepal N, Nam K B, Nakarmi M L, Lin J Y, Jiang H X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1090
- [18] Cao Y G, Chen X L, Lan Y C, Li J Y, Xu Y P, Xu T, Liu Q L, Liang J K 2000 *J. Crystal Growth* **213** 198
- [19] Yue S L, Shi C Y, Li J J, Gao C Z 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 094908
- [20] Zhao Q, Zhang H Z, Xu X Y, Wang Z, Xu J, Yua D P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 193101

First principle study of the native defects in hexagonal aluminum nitride^{*}

Ye Hong-Gang Chen Guang-De Zhu You-Zhang Zhang Jun-Wu

(Department of Applied Physics , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China)

(Received 3 December 2006 ; revised manuscript received 15 December 2006)

Abstract

The change of atom configuration in hexagonal AlN , caused by native point defects (N and Al vacancies , N and Al antisites , N and Al interstitials) , are calculated firstly by plan-wave pseudopotential method with the generalized gradient approximation in the frame of density functional theory , and the most stable structure are obtained . Then the formation energy of each kind of native point defect is calculated , by which the possibilities of the six kinds of native defects to be formed during crystal growth are analyzed . Finally , the defect energy levels responding to every kind of native point defect and their electron occupancy are analyzed from the aspect of density of states . The results show that all the native defects form very deep energy levels in the band gap except N vacancy , and foreign impurities are needed to realize n- or p-type AlN . The values of defect energy levels obtained will be helpful in ascertaining the luminescence mechanism of some AlN non-band-edge emissions .

Keywords : hexagonal AlN , formation energy , defect energy level , density of states

PACC : 7115J , 7155G , 7120H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474078) .