

$\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 电子结构的 第一原理虚晶近似计算^{*}

朱梓忠 林国兴 黄美纯

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(1997 年 6 月 13 日收到)

对 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 四元合金材料进行了第一原理的虚晶近似计算. 分别计算了在两种不同晶体结构, 即纤锌矿结构和闪锌矿结构下的合金电子结构, 特别是能隙随混晶比 (x, y) 的变化. 得出了纤锌矿结构下能隙 E_g 和组分 (x, y) 的关系式.

PACC: 7125T; 7190

1 引 言

Ⅲ-V 族化合物 GaN 是目前国际上受到广泛重视的材料. 纤锌矿结构的 GaN 直接禁带的宽度在 300 K 下约为 3.5 eV, 对应于蓝光波段, 可以用于制造蓝光半导体激光器和发光二极管, 在现代工业的多个领域特别是在信息工程中具有广阔的应用前景. 因而 GaN 材料以及基于 GaN 的半导体合金成为当前新材料领域的一个研究热点. 对Ⅲ-V 族氮化物 GaN, AlN, InN 及它们之间的三元合金已经有不少的实验和理论研究, Strite 和 Morkoc^[1]对此做了详细的综述, 他们还提出从 GaN, AlN, InN 的四元合金中寻找更为优越的蓝光材料的可能性.

对新材料的性能预测和设计, 理论工作的先期探讨可以为实验工作提供富有价值的参考信息. 对于三元合金, Jenkins 和 Dow^[2]基于紧束缚的理论计算和分析认为纤锌矿结构的 $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{N}$ 和 $\text{In}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 是制造蓝光发射器件的较佳材料. 作为对Ⅲ-V 族氮化物四元合金的初步探讨, 本文对 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 合金材料进行了第一原理的虚晶近似计算. 我们分别计算了在两种不同晶体结构, 即纤锌矿 (wurtzite) 结构和闪锌矿 (zinc blende) 结构下的 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 四元合金的电子结构, 特别是能隙随混晶比 (x, y) 的变化曲线. 本文的第一原理方法使用了混合基表示 (即由平面波加局域轨道来展开晶体波函数) 的自洽赝势法^[3].

2 计算方法

我们首先通过 Bachelet 等^[4]给出的方法构造出 Ga, Al, In 各原子的从头非局域赝势.

^{*} 国家自然科学基金和国家高技术研究发展计划资助的课题.

然后由虚晶近似法得出合金的赝势, 即

$$V_{x,y}(r) = xV_{\text{Ga}}(r) + yV_{\text{Al}}(r) + (1-x-y)V_{\text{In}}(r), \quad (1)$$

其中 $V_{\text{Ga}}(r)$, $V_{\text{Al}}(r)$ 和 $V_{\text{In}}(r)$ 分别是 Ga, Al, In 原子的实空间从头赝势. 作为例子, 在图 1 中我们给出了 Ga, Al, In 以及由 (1) 式得到的 $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.5}$ 赝势的局域分量.

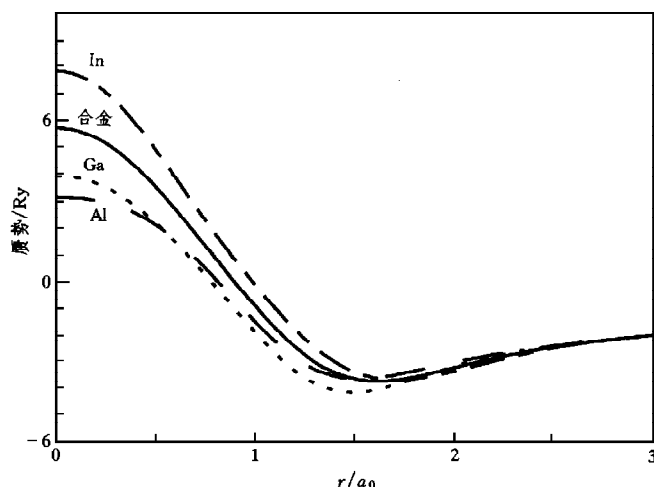


图 1 Ga, Al, In 原子以及由 (1) 式得到的 $\text{Ga}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.5}$ 合金赝势的局域分量

在得出合金的赝势之后, 我们的计算使用没有可调参数的基于混合基表示的自洽赝势法. 该方法基于局域密度泛函理论^[5], 采用 Hedin-Lundqvist 的交换关联势公式^[6]. 对晶体的波函数展开使用了混合基, 即既有平面波也有局域轨道. 本文中局域轨道由 N 原子的 s-, p-赝波函数的布洛赫和构成. 平面波动能的切断为 14 Ry. 对于纤锌矿结构, 计算中使用其简约布里渊区中的 12 个特殊 K 点进行叠代, 而对于闪锌矿结构则用其简约布里渊区中的 10 个特殊 K 点进行^[7]. 计算中总能自洽到 10^{-5} Ry.

3 结果及讨论

由于衬底或其他条件的影响, III-V 族氮化物可能形成纤锌矿或闪锌矿两种结构. 我们在计算四元合金 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 时, 也计算了以上两种结构. 首先, 为了得出合金的晶格常数, 我们通过第一原理计算的总能得到 GaN, AlN, InN 三种单晶材料的晶格常数, 再利用类似于 (1) 式的虚晶近似法得到各混晶比 (x, y) 下合金材料的晶格常数. 对于六角纤锌矿结构的总能量计算, 我们先固定参数 c/a 而改变原胞的体积, 然后固定原胞的体积, 再改变 c/a , 重复此过程, 最后根据极小的总能量得出其平衡晶格参数 $a, c/a$ 的理论值. 计算时, Ga 原子与 N 原子的子晶格沿 c 方向的相对位移 u 被固定为理想值 3/8. 计算得出的六角纤锌矿结构 GaN, AlN 和 InN 的平衡晶格参数 a 值分别为 0.310, 0.308 和 0.330 nm, c/a 值分别为 1.622, 1.601 和 1.609. 实验结果为: a 值分别为 0.319, 0.311 和 0.355 nm; c/a 值分别为 1.627, 1.600 和 1.612^[8]. 对于闪锌矿结构, 它们只有一个自由

度,即晶格常数 a ,得出的 GaN , AlN 和 InN 的 a 的理论计算值分别为 0.440 , 0.433 和 0.463 nm .

在得到虚晶近似的合金赝势和晶格常数以后,我们对四元合金 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 在纤锌矿结构和闪锌矿结构时,合金组分 (x, y) 的值分别为 $(0.0, 0.1, 0.2, \dots, 1.0)$ 的各点都进行了第一原理虚晶近似的能带结构计算.下面将对所得结果进行讨论.

3.1 六角纤锌矿结构

图 2 给出了纤锌矿结构下合金禁带宽度 E_g 随混晶比 (x, y) 的变化曲面.图 2(a) 为未经带隙修正的结果,图 2(b) 为经过带隙修正的结果.计算表明这些材料都是直接禁带

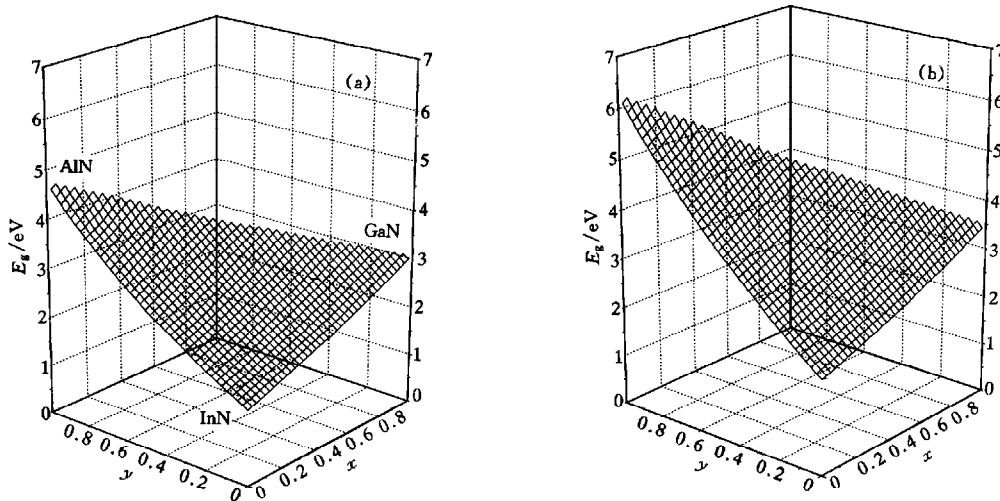


图 2 纤锌矿结构下合金禁带宽度 E_g 随混晶比 (x, y) 的变化曲面 (a) 为未经带隙修正的理论结果, (b) 为经过带隙修正的理论结果

材料. 计算得到的单晶 GaN , AlN 和 InN 的禁带宽度分别为 3.07 , 4.76 和 1.51 eV , 它们的实验结果分别为 3.50 , 6.28 和 $1.90 \text{ eV}^{[9]}$, 计算结果比实验结果偏低是由于使用的局域密度泛函近似(LDA)会低估材料的禁带宽度. 为了对合金材料的理论计算值进行修正, 我们利用类似于(1)式的虚晶近似法得到各混晶比 (x, y) 下合金材料的禁带宽度修正值 $\Delta(x, y)$,

$$\Delta(x, y) = x \Delta_{\text{GaN}} + y \Delta_{\text{AlN}} + (1 - x - y) \Delta_{\text{InN}}. \quad (2)$$

其中 Δ_{GaN} , Δ_{AlN} , Δ_{InN} 分别为三种单晶材料的禁带宽度实验值与理论计算值的差. 把修正值与相应 (x, y) 组分下的 E_g 理论值直接相加就得出经过修正的合金禁带宽度, 结果见图 2(b). 对图 2(b) 的数据进行二次多项式拟合, 得出纤锌矿结构下合金材料 E_g 和组分 (x, y) 的关系式为

$$E_g(\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}) = 1.90 + 1.29x + 0.31x^2 + 3.04y + 1.28y^2 + 1.78xy.$$

上式的单位为 eV .

3.2 闪锌矿结构

图 3 给出了第一原理虚晶近似下不同组分的 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 合金在闪锌矿结构时的禁带宽度 E_g 随组分 (x, y) 变化的计算值. 计算结果表明, 闪锌矿结构的单晶 GaN 和 InN 是直接带隙材料, 禁带宽度分别为 2.84 和 1.32 eV, 而 AlN 则是间接带隙材料, 禁带宽度为 3.22 eV. 对于实验结果, 目前只有闪锌矿结构的 GaN 的带隙值 3.30 eV^[9]. 从图 3 可以看到, 随着组分 y 的增大, 合金 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 的能隙曲线总会在某一 x 值处发生转折, 这实际上对应于由直接禁带材料转变为间接禁带材料. 由于没有 AlN 和 InN 在闪锌矿结构时的禁带宽度实验值, 我们未对 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 合金在闪锌矿结构时的能隙进行修正. 图 3(b) 中, 我们也只给出合金组分 x, y 的值各为 0.0, 0.1, 0.2, ..., 1.0 的所有点的能隙计算值. 尽管到目前为止, 闪锌矿结构的氮化物在光学性质方面还没有超过纤锌矿结构的氮化物, 但随着晶体生长技术的提高, 由于它们自身的特点, 闪锌矿结构的氮化物与纤锌矿结构的氮化物一样会有很大的潜在应用价值.

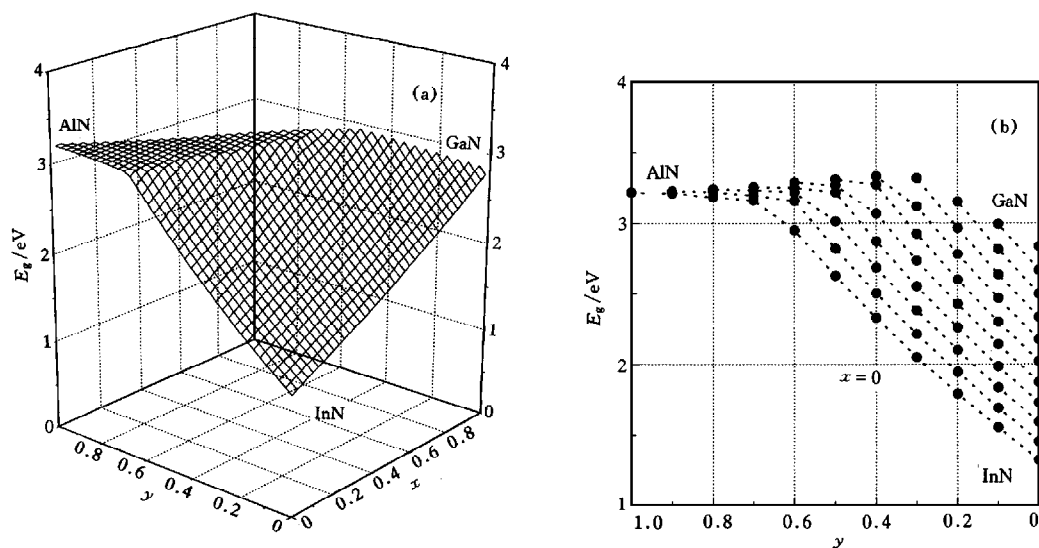


图 3 (a) 为闪锌矿结构下合金禁带宽度 E_g 随组分 (x, y) 变化; (b) 为各 (x, y) 点的理论计算值, 从左至右各曲线对应 $x = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$

4 结 论

总之, 我们利用第一原理的虚晶近似法, 对四元半导体合金 $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 在纤锌矿结构和闪锌矿结构下的能带结构随混晶比 (x, y) 的变化进行了计算. 这可为进一步的理论和实验研究提供有意义的信息.

感谢北京科技大学陈难先教授及香港科技大学 Che-Ting Chan 教授的有益讨论.

- [1] S. Strite, H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**(1992), 1237.
- [2] D. W. Jenkins, J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 3317.
- [3] L. G. Steven, K. M. Ho, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 1774.
- [4] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 4199.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B136**(1964), 864; W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **A140**(1965), 1133.
- [6] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C*, **4**(1971), 2064.
- [7] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 5747.
- [8] N. E. Christensen, I. Gorczyca, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 4397.
- [9] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, *Landolt-Bornstein*, Vol. 17a(Springer-Verlag, Berlin, 1982).

FIRST-PRINCIPLES VIRTUAL-CRYSTAL CALCULATIONS OF $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ DISORDERED ALLOYS

ZHU ZI-ZHONG LIN GUO-XING HUANG MEI-CHUN

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

(Received 13 June 1997)

ABSTRACT

The results of first-principles virtual-crystal calculations for the $\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ disordered alloys are presented. Electronic structures and energy gaps of the alloy with zinc blende and wurtzite structures have been studied as a function of composition (x, y) for the whole range ($x, y = 0$ to 1). The energy gap of the alloy $E_g(x, y)$ with a wurtzite structure has been found.

PACC: 7125T; 7190