

GaN(10 $\bar{1}0$)表面结构的第一性原理计算^{*}

李拥华 徐彭寿[†] 潘海滨 徐法强 谢长坤

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2004 年 1 月 9 日收到 2004 年 5 月 20 日收到修改稿)

用全势缀加平面波加局域轨道(APW+ lo)的方法计算了六方 GaN 及其非极性(10 $\bar{1}0$)表面的原子及电子结构. 计算出的六方 GaN 晶体结构参数、晶格常数和体积弹性模量与实验值符合得很好. 用平板超原胞模型来计算 GaN(10 $\bar{1}0$)表面的原子与电子结构. 结果表明表面顶层原子发生键长收缩并扭转的弛豫特性. 表面阳离子向体内移动, 趋向于 sp^2 平面构形, 而表面阴离子向体外移动, 趋向于锥形的 p^3 构形. 弛豫后, 表面实现由半金属性向半导体性的转变. 并且, 表面电荷发生大的转移, 参与表面键的重新杂化, 使得表面原子的离子性减弱共价性增强, 认为这就是表面原子键收缩并旋转的原因.

关键词: 氮化镓, APW+ lo , 电子结构, 原子结构

PACC: 7115A, 7320A

1. 引言

GaN 是一种具有直接宽带隙的半导体材料, 在蓝色及紫外光电器件中有重要应用, 如蓝色发光二极管, 蓝色及紫外激光器, 以及紫外探测器等. 理论上, 以 GaN 为基的半导体器件还具有高的载流子迁移率, 高的击穿电场, 高热传导率, 以及抗辐射等优点, 这使它在高温, 高频, 强场, 以及抗辐射等微电子器件上也有潜在应用^[1].

通常在蓝宝石衬底上生长的 GaN 是纤锌矿结构的, 并且是(0001)面的. 对于 GaN(10 $\bar{1}0$)面无论是实验上还是理论上研究得还很少, 这主要是因为材料制备上的困难. 理论上最早研究 GaN(10 $\bar{1}0$)面的是 Jaffe 等人^[2], 他们采用全电子的 Hartree-Fock 方法, 得到 1.45° 的表面面旋角和 7.4% 的表面 Ga-N 键收缩; 后来, Northrup 等人^[3]用赝势的方法计算了 GaN(10 $\bar{1}0$)表面, 得到 7° 的表面面旋角和 7% 的表面键长收缩. 2001 年, Tsai 等人^[4]用一种全新的实空间计算的方法得到大得多的表面面旋角($\sim 17.5^\circ$), 表面键长为 0.194nm, 反而比体态键长(0.193nm)大. 由此可见, 对于 GaN(10 $\bar{1}0$)表面原子及电子结构的性质, 至今尚无定论.

和全电子方法相比, 赝势方法的准确性要差一

些. 特别是体系中包含像 N 原子等元素周期表中第二行原子的体系, 因为这些原子的电子轨道都很局域, 很难找到比较合适的赝势, 而全电子方法则没有这些问题. 我们采用一种从全势缀加平面波方法(FPLAPW)发展起来的缀加平面波加局域轨道的方法(APW+ lo)^[5]. 传统的 FPLAPW 方法要求基函数在 Muffin-tin(MT)球边界处连续可导, 这对径向函数增加了很强的限制, 而 APW+ lo 方法只要求基函数在 MT 边界处连续, 这样的线性化方法比 FPLAPW 更有效. 特别适合于计算含 C, N, O 等原子以及过渡金属原子和稀土金属原子的体系. 首先, 我们计算了六方 GaN 体态的结构参数, 得到了与实验值较为一致的结果. 然后对 GaN(10 $\bar{1}0$)理想表面和弛豫表面的原子和电子结构进行了比较详细的研究, 从而对 GaN(10 $\bar{1}0$)表面的原子与电子结构有了更深刻的认识.

2. 理论与计算

我们采用基于密度泛函理论(DFT)的 APW+ lo 理论方法进行第一性原理计算. 用 APW+ lo 方法对 Kohn-Shan(K-S)方程和能量泛函进行了自洽求解, 可以得到多电子体系的基态密度、总能量和能量本征值. 在缀加平面波方法中, 空间被分割为间隙区

^{*} 中国科学院知识创新工程资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: pasu@ustc.edu.cn

(IR)和以原子位置为中心的非重叠 MT 球,这种分割描述了波函数、势和电子密度在近核处的类原子特性和原子之间的平滑特性. K-S 方程的电子波函数 $\psi_k(r)$ 以基函数 ϕ_{kn} 展开

$$\psi_k(r) = \sum_n c_n \phi_{kn},$$

式中

$$\Phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r} & r \in I, \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,k+K} u_l^{\alpha}(r, E_l) Y_m^l(\hat{r}) & r \in S_{\alpha}, \end{cases}$$

式中 $k_n = k + K_n$; K_n 为倒格子矢量, k 为第一布里渊区波矢,波函数截断由倒格矢 K_n 决定,从而决定了 K 矢量的数目和基矢组的大小; V 为原胞体积, I 为间隙区, S_{α} 为 MT 球区. 径向波函数 $u_l(r, E_l)$ 为径向 Schrödinger 方程的解. 能量参数 E_l 在各分波 l 的能带范围内选定,展开系数 A_{lm,k_n} 根据 MT 球表面的基函数及其导数的连续性条件来确定. 同时增加一个局域轨道来增加基函数的稳定性

$\Phi_{lm}^{lo} = [A_{lm} u(r, E_{l,l}) + B_{lm} u(r, E_{l,l}) Y_{lm}(\hat{r})]$. 展开系数由波函数在 MT 球边界处连续可导,以及在 MT 边界上为零来确定. 作用于波函数的势函数及电荷密度用下式展开:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iK \cdot r} & r \in I, \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & r \in S_{\alpha}, \end{cases}$$

式中势函数没有球形近似. 其中 G 为倒格子矢 K 的截断参数, L 为 MT 球内角动量 l 的截断,这两个参数决定了全势质量的好坏. 芯电子用原子波函数表述,利用势函数的球谐部分进行全相对论(fully relativistically)求解;价电子进行标量相对论(scalar relativistically)处理.

3. 六方 GaN 体结构性性质

我们用 APW + lo 方法来计算六方 GaN 晶体物理性质. 每个 MT 球内波函数基矢的角动量截断取为 $l = 10$, 非球对称部分的角动量截断取为 $l_{ns} = 4$; 波函数的平面波截断由 $R_{min} K = 8$ 决定,这里 R_{min} 为晶胞中最小的 MT 球半径, K 为平面波展开中的最大倒格子矢量. Ga 和 N 的 MT 球半径分别取为 0.0984 和 0.0823nm. 交换相关势采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof^[6]提出的含密度梯度修正的交换相关势

(GGA);采用 $10 \times 8 \times 8$ 的 Monkhorst-Park^[7]特殊 k 点对全布里渊区进行采样. 当系统总能收敛到 1.36×10^{-5} eV 时,自洽计算停止.

六方 GaN 具有纤锌矿结构,构成六方 GaN 的每个 Ga 原子, N 原子都被四个异种原子包围,通过定向强四面体 sp^3 键结合在一起. 在体态电子结构计算中,所取原胞为六方格子的固体物理学原胞,每个原胞内有两个 Ga 原子和两个 N 原子. 为确定六方 GaN 体结构性性质,晶体参量 a, c 和内部参量 u 的值通过总能最小化来确定. 首先内部参量 u 的值弛豫到最佳位置. 在不同 c/a 比值下计算晶体总能量;在固定 c/a 比值的情况下,计算晶体体积与系统总能量之间的关系,并用最小二乘法拟合 Murnaghan^[8]状态方程,得到平衡晶格常量 a, c 和体弹性模量 B . 我们的计算结果与实验值符合得很好,见表 1. 晶格常数和体积弹性模量的计算值与实验值相差分别仅在 5.9% 和 0.5% 之内. 计算出来的带隙为 2.1 eV, 小于实验值约 38.6%. 半导体禁带宽度偏小是局域密度泛函的通常结果,一般认为是由于局域密度泛函理论中 K-S 方程的本征值不能给出系统的激发态能量,使位于导带的电子态能量值比实验值偏小,从而带隙偏小. 从多体系统格林函数出发计算各种复杂的多体效应对准粒子能量贡献的自能方法(GW)在具体的能带计算中以自能代替密度泛函局域近似中用的交换相关势. 这种方法虽然较好的解决了带隙偏小的问题,但因其计算极其复杂而未被广泛采用.

表 1 六方 GaN 的物理性质

	a/nm	c/nm	u	c/a	B/GPa	B'	E_g/eV
本文结果	0.3000	0.4877	0.3772	1.626	201	4.9	2.1
实验结果	0.3189	0.5185	—	1.626	203		3.42

4. GaN(1010)表面

4.1. 原子结构

垂直于 $[10\bar{1}0]$ 方向的原子平面包括相同数目的 Ga 原子和 N 原子, Ga-N 之间以平行的二聚体(dimer)存在(见图 1). 每个表面原子失去了体态四配位的一个配位,成为三配位,分别与表层的一个原子和次表层的两个原子成键. 与大多数的化合物半导体非极性面一样, GaN(1010)表面弛豫保持对称性

不变.弛豫之后,表面二聚体发生扭曲(distortion),见图2.通常用两个重要的结构参量来表征其弛豫特性:表面键长 d_{surf} 和表面键旋转角 ω .

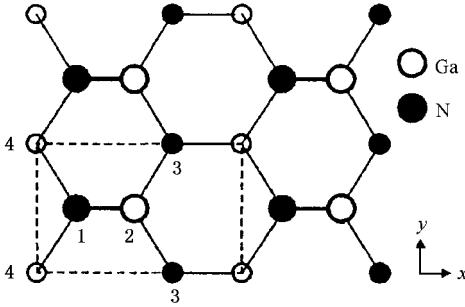


图1 GaN(10 $\bar{1}0$)表面原子结构顶视图(虚线表示所取原胞边界. 1,2原子为最外层原子,3,4原子为次外层原子)

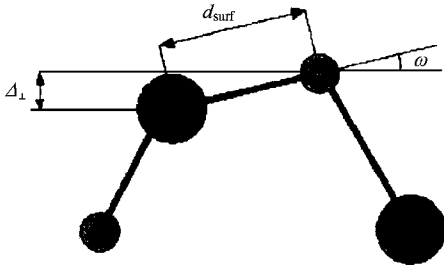


图2 GaN(10 $\bar{1}0$)表面弛豫结构

本文在计算表面原子及电子结构时采用了平板(slab)和超原胞(supercell)模型来近似拟合半无限大晶体,也就是取一定厚度的晶体原子层和一定厚度的真空层在垂直于二维平面的方向上周期重复排列而形成超原胞结构.选取具有两个等同表面的10个原子层的平板模型来模拟GaN(10 $\bar{1}0$)表面,增加平板的厚度不会显著改变本文的结果.在平板表面的二维方向上保持原有的平移不变性,在 z 方向形成GaN平板和真空区交替存在的超格子;真空区选取相当于9个GaN原子层的厚度,以消除平板两端表面之间的相互作用.晶格常数采用本方法计算出的理论值;对二维布里渊区的采样用 5×8 的网格,波函数平面波截断取 $K=5$,其他参数与体材料的计算相同.测试计算表明所取的 k 点数和平面波截断可以使体系总能量得到很好的收敛.

首先根据以上的计算参数优化了GaN(10 $\bar{1}0$)表面原子结构,让slab模型表层和次表层原子进行弛豫,以消除加在表面上的原子力,而其他内层原子仍保持原来体态位置不变,得到弛豫表面的原子结构.表2给出了GaN(10 $\bar{1}0$)弛豫后表面两层N,Ga原子

相对于理想表面的位移,并与以前用不同的计算方法得到的结果进行了比较.从本文的结果可以看出,表面第一层N原子向体外移动0.013nm,Ga原子向体内移动0.014nm,表面N原子趋向于 p^3 构形,而表面Ga原子趋向于 sp^2 构形.根据本文的结果,认为GaN(10 $\bar{1}0$)表面的弛豫主要是由库仑作用和量子杂化效应共同作用的结果.由于表面N,Ga原子从四配位变到三配位,每个表面原子出现一个悬键,由于总能最低原理的作用,表面原子轨道重新组合.表面N原子轨道杂化趋向于 p^3 构形,导致N原子向体外移动,而表面Ga原子趋向于平面构形的 sp^2 杂化,使其向体内移动.同时由于表面原子的电负性相差很大,很容易发生表面悬键电子的转移,表面Ga原子的悬键电子向N原子转移,导致阴阳离子之间的库仑作用增强,使表面键发生收缩,表面Ga-N二聚体的键长为0.183nm,和体内原子相比键长缩短了5.1%.表征表面原子弛豫的另一个参数是表面面旋角 ω .我们得到的GaN(10 $\bar{1}0$)表面原子最外层的面旋角为 8.5° ,这与Northrup等^[3]用赝势方法得到的 7° 的面旋角相近,而与Jaffe等^[2]用Hartree-Fock方法得到的 1.45° 的面旋角相差较大,而与Tsai等^[4]用实空间计算所得到的 17.5° 的面旋角相差更大.我们采用了10层原子的层晶模型,而Jaffe等^[2]只用了4层原子,由于原子层太少,导致上下表面电子波函数相互叠加,影响了表面原子的弛豫结果,这可能就是他们的结果与我们的结果相差比较大的原因.同时,我们注意到Northrup等^[3]只用了4个 k 点对布里渊区进行采样,根据我们的经验,这是不够的.从表2可以看出,Northrup等^[3]的结果表明表面N原子基本不动,而表面Ga原子向体内移动了0.020nm,这与我们的N原子向上,Ga原子向下移动的模式是不一样的,这两种不同的移动方式能够得到相近的表面原子面旋角,但我们认为这样的结果会对表面电子结构产生较大的影响.对于立方GaN(110)面,表面Ga和N原子分别与次表层的一个原子成键,而GaN(10 $\bar{1}0$)表面的Ga,N原子分别与次表层的两个原子成键,所以GaN(10 $\bar{1}0$)面表面的面旋角肯定要比GaN(110)面的面旋角小,我们计算的GaN(110)面表面的面旋角也只有 14° ,所以我们认为Tsai等人的结果可能有误.

4.2. 电子结构

一般而言,在禁带中出现的电子态密度是由于

表 2 GaN $10\bar{1}0$ 表面顶部两层原子的位移, 并与不同作者计算结果的比较

	第一层			第二层		
	$\Delta x/\text{nm}$	$\Delta y/\text{nm}$	$\Delta z/\text{nm}$	$\Delta x/\text{nm}$	$\Delta y/\text{nm}$	$\Delta z/\text{nm}$
Northrup 的结果 ^[3]						
N	0.001	0.000	0.002	0.005	0.000	0.005
Ga	-0.011	0.000	-0.020	0.005	0.000	0.005
本文的结果						
N	0.000	0.000	0.013	0.005	0.000	0.008
Ga	-0.013	0.000	-0.014	0.005	0.000	0.015

表面原子周围环境的变化引起的. 由于表面的存在一般只能影响 slab 中表面数层原子的局域态密度, 越往内部, 原子的电子状态受表面的影响越小, 态密度中与表面相关的峰也相应减弱, 由此判断出表层原子中的表面态峰, 并且利用分波局域态密度曲线可以区分这些表面态峰的轨道特性. 图 3(a)为 GaN

($10\bar{1}0$)非极性理想表面总态密度和 Ga, N 原子体层(超原胞中表面下第 5 层)和表面层态密度的比较图. 图 4(a)为理想表面顶层原子的分态密度. 相对于体层态密度, 表面的特点是在禁带中出现两个明显的成键-反键分裂表面态带. 一个表面带 x 位于价带顶附近 -0.52 至 0.13eV 的范围, 主要属于阴离子悬挂键 N sp^3 杂化态, 并混合有 Ga 表面态的贡献, 此态主要位于费米能级以下, 故属于成键态; 另一个表面态带 y 位于带隙中 1.06 到 2.28eV 的能量范围, 主要属于阳离子悬挂键 Ga sp^3 杂化态, 并混合有 N 表面态的贡献, 此态位于费米能级以上, 故属于反键态. 需要说明的是, 由于每个表面原子失去了一个最近邻配位原子, 使得悬键态并不是理想的 sp^3 杂化态. 从图中还可以看出费米能级位于成键态带中, 即成键态带没有填满电子, 所以 GaN($10\bar{1}0$)理想表面应具有半金属特性.

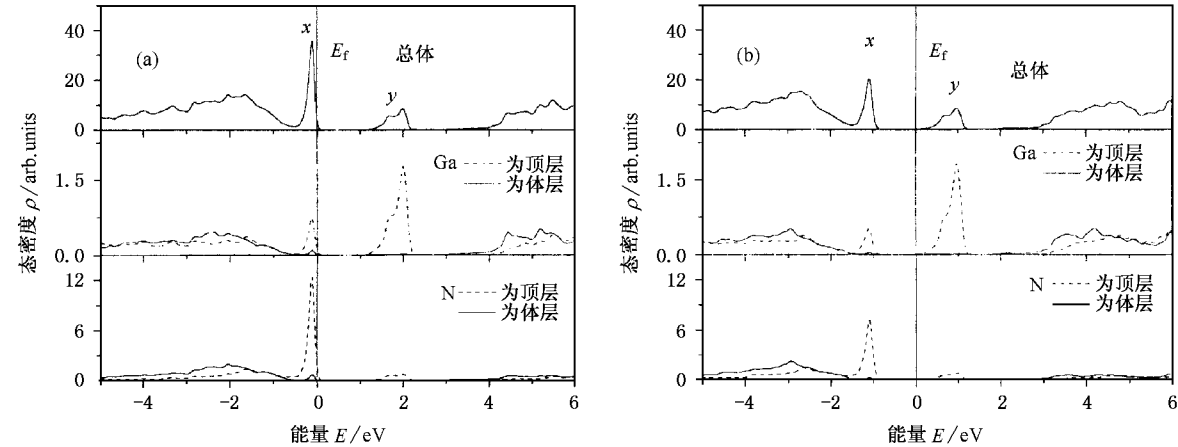


图 3 GaN $10\bar{1}0$ 表面总态密度和 Ga, N 态密度曲线 (a)为理想表面 (b)为弛豫表面

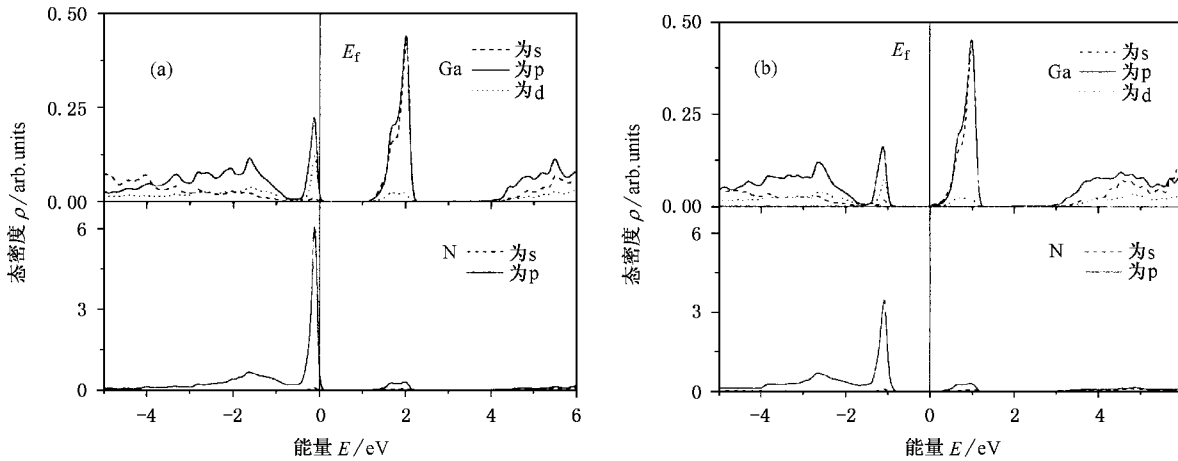


图 4 GaN $10\bar{1}0$ 表面顶层 Ga, N 原子分态密度曲线 (a)为理想表面 (b)为弛豫表面

图 3(b)为弛豫后 GaN(10 $\bar{1}0$)表面总态密度和 Ga, N 原子分态密度. 由于表面 Ga 原子向体内移动而 N 原子向体外移动, 表面原子位置的变化导致表面层附近的原子电子轨道的重新杂化, 使得原有的表面态的大小、位置及其轨道特性都发生了变化. 可以看到, 禁带内靠近导带的反键表面态 γ 重心位置向导带移动了近 0.48 eV, 而靠近价带的成键表面态 x 则向价带移动了 0.09 eV, 使成键态完全处于费米能级以下, 表面性质实现了从半金属性到半导体性质的转变, 从而降低了表面能. 根据弛豫表面顶层原子分态密度(图 4(b)), 占据态电子主要是 N 的 p 电子, N 原子轨道趋向于 p^3 构形, 而 Ga 原子轨道由 s, p 电子组成, 成 sp^2 构形. 弛豫后 Ga 和 N 表面态的占据态轨道成分减少很多, 而非占有态轨道成分基本不变. 尤其是 N 的 p 电子减少很多. 在我们计算 GaN(110)面时也有同样的现象. 我们认为弛豫后电荷发生了大的转移, 转移的电子参与电子轨道的重新杂

化, 导致表面原子的离子性减弱, 共价性增强, 因此表面原子的键长比体内原子键长缩短, 这主要是因为表面原子共价性增强, 其对空间方向的选择性增强, 导致表面发生旋转的弛豫特性.

5. 结 论

我们用 APW + lo 理论方法研究了 GaN(10 $\bar{1}0$)理想和弛豫表面的原子与电子结构, 给出了表面原子结构的弛豫数据. 结果表明, 表面弛豫使表面顶层原子 Ga-N 键长收缩并扭转. 表面 Ga 原子向体内移动, 与其三配位原子成键方式由 sp^3 退化为 sp^2 , 构形趋向于平面, 而表面 N 原子向体外移动趋向于 p^3 构形. 弛豫后, 表面性质由未弛豫前的半金属性向弛豫后的半导体性转变. 表面电子发生大的转移, 参与表面键的重新杂化, 使得表面原子的离子性减弱, 共价性增强. 因此, 表面键长比体内键长缩短, 并发生旋转.

- [1] Edgar J H (Ed.) 1994 *Properties of group III Nitrides* (Datareviews Series, INSPEC)
- [2] Jaffe J E, Pandey R and Zapol P 1996 *Phys. Rev. B* **53** R4209
- [3] Northrup J E and Neugebauer 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10477
- [4] Tsai M H *et al* 2001 *Mat. Sci. Eng. B* **88** 40
- [5] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2k, An augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for*

Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. University Wien, Austria) ISBN 3-9501031-1-2

- [6] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [7] Monkhorst H J *et al* 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [8] Murnaghan F D *et al* 1944 *Proc Natl Acad Sci USA* **30** 244

First-principle study on GaN($10\bar{1}0$) surface structure ^{*}

Li Yong-Hua Xu Peng-Shou[†] Pan Hai-Bin Xu Fa-Qiang Xie Chang-Kun

(*National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China*)

(Received 9 January 2004 ; revised manuscript received 20 May 2004)

Abstract

We have calculated the atomic and electronic structures of the non-polar surface of GaN($10\bar{1}0$) by employing the full potential augmented plan wave and local orbital method (APW + *lo*). The calculated lattice constant and bulk modulus of zinc-blend GaN crystal are in excellent agreement with the experimental data. Using the slab and supercell model , we find that the surface is characterized by a top-layer bond-length-contracting rotation relaxation. The surface Ga atom moves inward with 0.014nm and form a planar sp^2 -like bonding with its three N neighbors. While the surface N atom moves outward with 0.013nm and tends to a taper p^3 -like bonding with its three Ga neighbors. The surface layer rotation angle is 8.5° . From the calculated results of the density of states of GaN($10\bar{1}0$) surface we find that the surface relaxation induces the transformation from semi-metallic to semi-conducting characteristic. Furthermore , it is also shown that the surface charges have a large transfer , and the surface bonds have a rehybridization , which makes the ionicity reduce and the covalence increase , we believe that it causes the surface bond shortening and rotating.

Keywords : GaN , APW + *lo* , electronic structure , atomic structure

PACC : 7115A , 7320A

^{*} Project supported by the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences.

[†] E-mail : psxu@ustc.edu.cn