

# GaN(0001)表面的电子结构研究\*

谢长坤<sup>1)2)</sup> 徐法强<sup>2)</sup> 邓 锐<sup>1)2)</sup> 徐彭寿<sup>1)2)†</sup> 刘凤琴<sup>3)</sup> K. Yibulaxin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学技术大学结构分析开放实验室,合肥 230026)

<sup>2)</sup>中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230029)

<sup>3)</sup>中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

(2002年3月25日收到,2002年5月1日收到修改稿)

报道了纤锌矿(WZ(wurtzite))GaN(0001)表面的电子结构研究.采用全势线性缀加平面波方法计算得到了GaN分波态密度,与以前实验结果一致.讨论了Ga3d对GaN电子结构的影响.利用同步辐射角分辨光电能谱技术研究了价带电子结构.通过改变光子能量的垂直出射谱勾画沿 $\Gamma A$ 方向的体能带结构,与计算得到的能带结构符合得较好.根据沿 $\Gamma K$ 和 $\Gamma M$ 方向的非垂直出射谱,确定了两个表面态的能带色散.

关键词:GaN,角分辨光电发射,全势线性缀加平面波,电子结构

PACC:7280E,7960,7115A,3620K

## 1. 引 言

GaN及III-V氮化物半导体材料具有直接带隙宽、热导率大、击穿电压高、耐高温和化学稳定性好等特点,在短波光电器件、高温器件和高频大功率器件等方面有广泛的应用前景,其物理性质引起了人们的重视,成为半导体材料和光电子器件的研究热点.近年来,金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)及其他辅助外延技术的成功应用<sup>[1]</sup>,使得GaN材料的生长十分迅速地发展起来.在各种衬底材料上,诸如GaAs, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiC等衬底上成功生长出了高质量的GaN单晶薄膜,并在金属-绝缘体-半导体(MIS)结构上作出了p-n结发光二极管(LED)和激光二极管(LD),从而又进一步推动了器件制造技术的发展.

尽管GaN在晶体生长和器件制造上已取得了长足的进步,但对III-V族氮化物半导体表面电子结构的研究还远远不够.理解半导体清洁和吸附表面的电子结构性质对于进一步研究界面形成、化学反应、生长过程等非常重要. Stagaescu等人<sup>[2]</sup>采用软x射线技术研究WZ(wurtzite)GaN薄膜的电子结构,

通过记录具有元素和轨道分辨的GaL和NK软x射线吸收(SXA)和软x射线发射(SXE)谱,研究了GaN价带与导带的态密度特性. Lambrecht等人<sup>[3]</sup>用x射线光电能谱(XPS)研究WZ和ZB(zincblende)GaN样品,实验结果表明Ga3d峰位于价带顶下17.1eV处,小于用局域化密度近似方法计算得到的理论值.差异的原因目前观点还不一致, Lambrecht等人用自洽场计算之差( $\Delta$ SCF)的方法来解释.最近对GaN表面态的研究也引起了人们很大的兴趣. Chao等人<sup>[4]</sup>用角分辨光电发射谱(ARPES)研究通过MOCVD方法生长在SiC衬底上的WZGaN薄膜,确定了两个以前没有发现的表面态.此外, Ding等人<sup>[5]</sup>用角分辨光电发射谱进行了立方闪锌矿ZBGaN的角分辨光电发射实验,并与理论计算进行了比较.

本文首先采用全势线性缀加平面波(FPLAPW)方法计算了WZGaN晶体的电子结构,得到GaN晶体的态密度和垂直方向上的能带结构.然后对用MBE方法生长在蓝宝石衬底上的WZGaN(0001)薄膜进行了同步辐射角分辨光电发射实验研究,并与理论计算结果作了比较.

\* 中国科学技术大学高水平大学建设科研基地资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: psxu@ustc.edu.cn

## 2. 实验与计算

### 2.1. 实验过程

本实验在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室光电子能谱站进行. 该实验站利用 4B9B 光束线提供的能量范围为 10—1000eV 的同步光, 可进行有关材料表面和界面的实验研究. 实验站配备从 VSW 公司进口的光电子能谱联合实验装置, 可进行俄歇电子谱(AES)、x 射线光电子能谱(XPS)、低能电子衍射(LEED)和同步辐射角分辨光电子能谱(SRARPES)等实验.

样品 WZ GaN(0001) 是由中国科学院半导体研究所提供的用 MBE 方法生长在蓝宝石衬底上的 n 型单晶薄膜. 样品首先浸入丙酮溶液中进行超声清洗 10min, 放入 HCl:H<sub>2</sub>O(1:1) 溶液中腐蚀 1min 以去除表面氧化物, 然后立即用去离子水冲洗, 并用 N<sub>2</sub> 吹干后尽快放入超高真空系统, 防止表面被污染. 表面清洁采用反复多次 1.2keV 氩离子溅射和 700℃ 退火处理. AES 检测表明表面 O 成分浓度低于 2%, 表面无任何其他污染. 清洁后的 GaN(0001) 表面显示了清晰的  $\sqrt{1 \times 1}$  低能电子衍射图样, 表面无任何重构. 所有实验测试在室温下进行, 角分辨光电子能谱所用的光子能量为 22—60eV, 入射光与样品法线方向夹角为 40°. 分析室的本底真空优于  $6.5 \times 10^{-8}$  Pa.

### 2.2. 理论计算

采用 FPLAPW 理论方法<sup>[6]</sup>从头计算 WZ GaN 能带结构. 这种方法基于密度泛函理论(DFT)对 Kohn-Sham 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、总能和能量本征值. 计算中晶格常数取实验值  $a = 0.319$  nm,  $c = 0.519$  nm. Ga 的 muffin-tin(MT)半径取为  $1.8a_0$ , N 的 MT 半径取为  $1.7a_0$ . 需要指出的是只要自洽计算最终收敛得很好, FPLAPW 计算中 MT 半径的选取就不会影响最终结果. 设置参数  $RK_{\max} = 8$  进行计算. GaN 材料的电子性质, 这里  $R$  是所有原子中最小的 MT 半径,  $K_{\max}$  是平面波展开中最大的倒格子矢量. 在原子球区域, 波函数球谐基矢的角动量截断取为  $l = 10$ , 非球谐部分的角动量截断取为  $l_{ns} = 4$ . 交换相关势采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的含梯度修正的局域密

度近似(LDA)<sup>[7]</sup>; Ga4s, 4p 和 N2s, 2p 作为价电子, Ga3d 作为半芯能级(semicore)处理. 采用 500 个 Monkhorst-Pack 特殊  $k$  点对不可约布里渊区进行求和. 用修正的四面体(tetrahedron)方法计算总体和各原子分波态密度, 其能量分辨为 0.02 eV.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 态密度计算

采用 FPLAPW 理论方法计算了 GaN 价带的总体和各原子分波态密度, 结果见图 1(a)–(c). 能量标度以价带顶(VBM)为参考点. 从图 1 可以看出, 价带可以分为两个子带部分, 即位于  $-16$ — $-11$ eV 之间能量较低的下价带和  $-6.8$ — $0$ eV 之间能量较高的上价带. 上价带包括 N2p 和 Ga3d, Ga4s, Ga4p 轨道, 其中能量较低的部分主要是 N2p 和 Ga4s 成分, 能量较高的部分主要是 N2p 和 Ga4p 成分. 这与 Staggarescu 等人<sup>[2]</sup>的实验结果一致. 他们得到的 Ga  $L_{2,3}$  和 N  $K$  软 x 射线吸收和发射谱具有元素和轨道分辨特性, 可以直接与我们的计算结果比较. 下价带包括杂化的 N2s 和 Ga3d 轨道, 其中 Ga3d 占主要成分, 计算带隙宽度是 2.0 eV, 比实验值小. 带隙的计算结果偏小是半导体和绝缘体的局域密度近似计算的通常结果, 一般认为这与局域密度泛函理论中 Kohn-Sham 方程的本征值不能给出系统的激发态能量有较大关系.

从图 1 可以看出, Ga3d 的主峰位置局域于  $-13.5$  eV, 在附近 d 电子态态密度分布相对很少. 在光电子垂直出射时, 我们采用不同的同步辐射光子能量激发 Ga3d, Ga3d 能级位置几乎没有变化(实验谱图未标出). 其结合能相对价带顶为 17.9eV, 与 Ryan 等人<sup>[8]</sup>得到的 17.84eV 大致相等, 但比理论值(13.5eV)要大 4.4eV; 从图 1 可以看到, Ga3d 和 N2p 在  $-13.5$  eV 附近区域和上价带区域两处都发生了轨道重叠和杂化, 导致 N2p 拉动 Ga3d 能级上移, 这可能是 Ga3d 的理论计算值偏低的原因之一. Perlin<sup>[9]</sup>认为实验测出 Ga3d 结合能偏高是因为 d 电子态与价带顶附近的 p 电子态之间的耦合较弱, 亦即上价带区域的 d 电子态反键成分很少, 其波函数也很局域. 反之说明理论计算高估了 s-p 杂化.

从图 1 还可以看出, Ga3d 和 N2s 的能量位置比较接近, 导致了两者之间发生共振, 即轨道重叠和杂

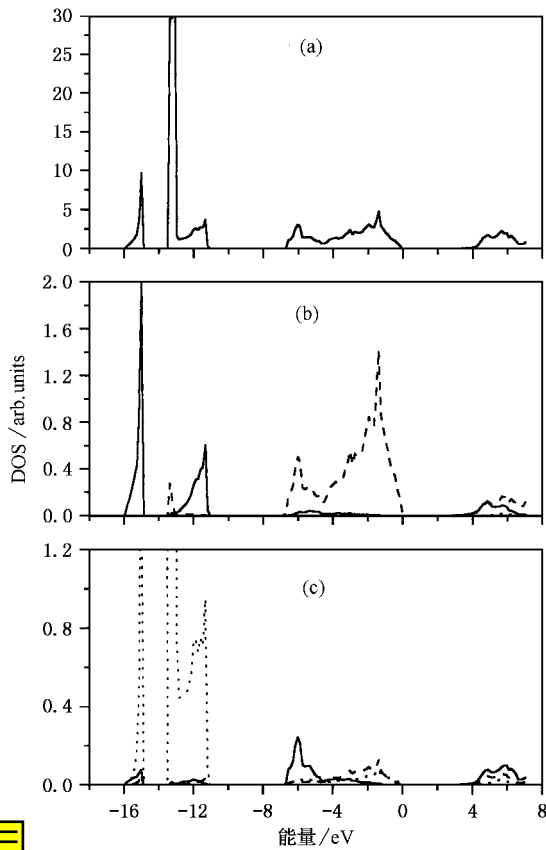


图1 WZ GaN 晶体态密度图 (a)为总态密度 (b)为N原子分波态密度 (c)为Ga原子分波态密度.以价带顶为能量零点.(b)和(c)中——为s电子态,---为p电子态,.....为d电子态

化.由于Ga3d能级很强,使N2s分裂为两部分,即结合能高于Ga3d的下支带(成键带)和结合能低于Ga3d的上支带(反键带).N2s上支带与Ga3d相互作用较大,发生较大色散且与Ga3d主峰相连;N2s下支带仍具有s轨道特性,色散较小,与Ga3d主峰能级完全分离.Mariyama等人<sup>[10]</sup>对GaN(0001)样品进行光电发射实验,结果表明在Ga3d高结合能方向2eV处存在N2s下支峰,证实了我们的计算结果.Kowalski等人<sup>[11]</sup>对GaN(0001)N极性表面晶体样品进行光电发射实验,结果表明N2s上支峰位于Ga3d低结合能方向3.4eV处,与Ga3d能级分隔较大,这与计算结果不一致.说明理论计算高估了s-d杂化,使N2s上支带与Ga3d主峰相连和重叠,从而导致了Ga3d结合能受N2s的影响发生上移而变小.

### 3.2. GaN(0001)垂直出射光子能谱

角分辨光电发射是研究各类固体电子能带结构的重要工具,其实验原理是以固体内带间跃迁过程

中光子动量保持守恒为基础的.在垂直出射谱中,平行方向 $k_{\parallel} = 0$ ,只有垂直方向 $k_{\perp}$ 随光子能量的变化沿三维布里渊区里的特定方向进行改变.同步辐射可以测量在不同光子能量下的固体价带的光电发射谱,从谱中随光子能量改变而发生连续移动的峰位可以确定价带谱的能带结构.

为确定WZ GaN在 $\Gamma A$ 方向的能带结构,首先测量了GaN(0001)表面的垂直出射谱.测量时,保持光子垂直出射,光子能量从22增加到60eV,结果见图2.结合能以价带顶为参考点.从图2中可以看出4个主要的峰结构:体态B1、B2和表面态S1、S2.其中在当光子能量从22eV开始增加时,结构B1的峰位置向高结合能处移动.当光子能量为50eV时,达到结合能为最大的位置,然后又向低结合能处移动.可见B1在光子垂直出射时,其峰位随光子能量的增加而发生改变,所以B1是来自体态的跃迁.在价带顶和价带顶以下2eV范围内,由于强表面态

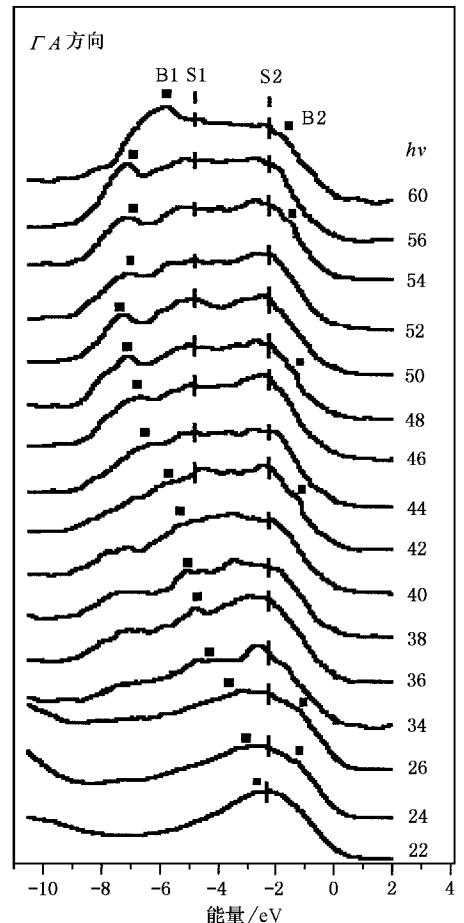


图2 垂直发射时的价带光电发射谱 以价带顶为能量零点

S2 的影响,使得体态 B2 的探测较为困难,只在图 2 中标出了比较明显的峰位.在自由电子终态和直接跃迁假设条件下,可以根据体态峰 B1 和 B2 位置勾画出实验能带结构.垂直出射时,光电子波矢垂直表面分量  $k_{\perp}$  通过下面关系得到:  $k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin} + V_0}$  这里  $E_{kin}$  是相对于真空能级的光电子动能,  $V_0$  称为内势 (inner potential), 取为 15eV, 可以使实验峰和计算出的能带色散达到最好拟合.用此方法得到的沿体布里渊区  $\Gamma A$  方向的实验能带结构见图 3.从图 3 可以看到实验与理论计算的能带结构符合得很好.

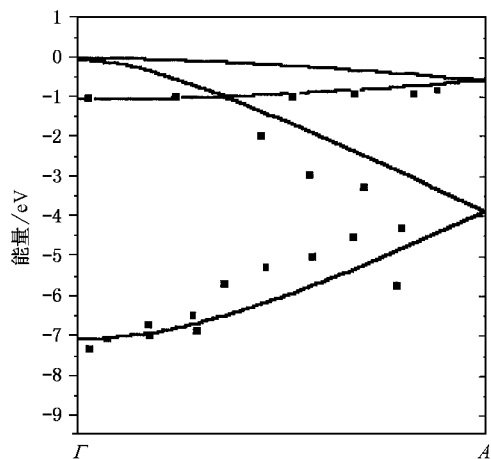


图 3 体布里渊区沿  $\Gamma A$  方向的能带结构图 ■ 为实验值, — 为理论计算值

因表面态在垂直方向上无能带色散,所以垂直出射谱常用来判定表面态,还可结合理论计算的能带结构来排除体态从而确认是否为表面态.从图 2 可以看到,峰位 S1 (位于 -5.2eV) 和 S2 (位于 -2.65eV) 随光子能量的增加没有发生改变,即 S1, S2 在垂直方向上无色散,说明 S1 和 S2 来自表面态的光电子发射.

### 3.3. GaN (0001) 非垂直出射光电子能谱

角分辨光电子能谱除了用于体态能带的勾画以外,还被广泛地用于表面电子态的研究中.表面态有别于体内的重要原因是表面电子态局域于表面,进入体内时迅速衰减.非垂直出射谱通常用于二维表面电子态能带结构的测量.由于表面态在垂直方向上无色散,测量时可以同时改变光子能量和探测角度也可只改变探测角度来达到改变  $k_{\parallel}$  的目的.

为了研究图 2 中表面态 S1 和 S2 在二维方向上

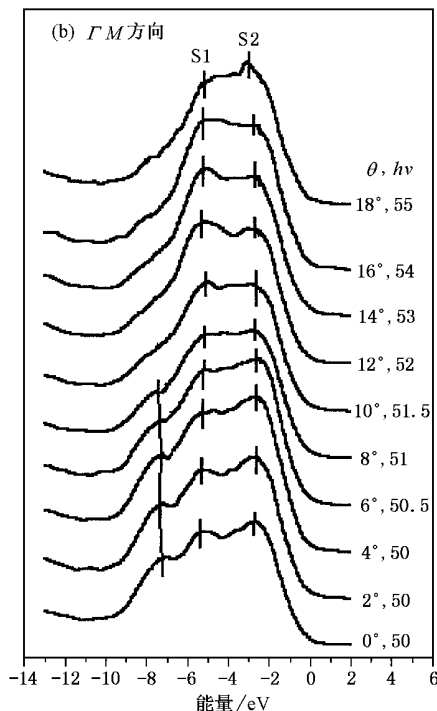
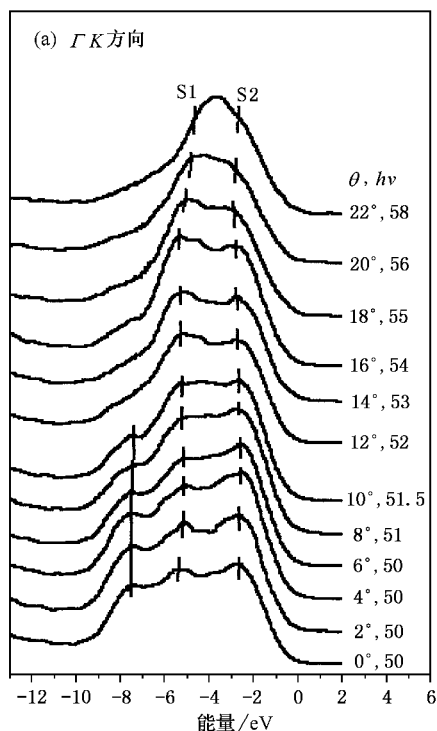


图 4 非垂直出射时的价带谱

的能带色散情况,我们测量了沿  $\Gamma K$  和  $\Gamma M$  方向的角分辨光电子能谱.测量时同时改变光子能量和光电子出射角度,结果见图 4(a)和(b).结合垂直出射时的结果,可以知道图 4 中实线来自体内态的跃迁;



两条虚线分别对应表面态 S1 和 S2. 理论计算也表明没有体态相关的能带和图中 S1 和 S2 态在能量位置上相近. 光电子非垂直出射时, 光电子波矢平行表面分量  $k_{\parallel}$  通过下面关系得到:  $k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}{\hbar} \sin\theta$ , 这里  $E_{\text{kin}}$  是相对于真空能级的光电子动能. 根据此公式, 得到了表面态 S1 和 S2 在  $\Gamma K$  和  $\Gamma M$  方向的能带结构, 见图 5. 从图 5 可以看到, 位于  $-2.65\text{eV}$  附近的表面态 S2 显示了束缚表面态的明显特征: 不随光子能量和  $k_{\parallel}$  的变化而发生色散, 说明此表面态与周围局域环境的相互作用不大. Ryan 等人<sup>[8]</sup>也报道了在  $\Gamma K$  和  $\Gamma M$  方向存在 S2 表面态, 且几乎无能量色散, 与本文的结果基本一致. 他们认为表面态 S2 具有  $p_z$  轨道电子组态特征, 很可能来自背键态 (back-bonding state). 另外, 位于  $-5.2$ — $-4.5\text{eV}$  之间的表面态 S1, 在  $\Gamma M$  方向无色散, 而在  $\Gamma K$  方向上向低结合能端有宽度约为  $0.7\text{eV}$  左右的色散. 关于 WZ GaN 表面态的特性, 至今尚未有定论, 理论与实验之间也不太一致. 这里表面态 S1 的出现, 实验上尚未见到文献报道. 但理论上 Strasser 等人<sup>[12]</sup>运用单步模型对 GaN(0001)-(1×1):Ga 表面进行了价带光电发射计算, 结果表明在  $-5.5$ — $-4\text{eV}$  之间确实具有类似的表面态, 主要是由  $Np_x$  和  $Np_y$  轨道组成. 我们认为此表面态的产生应与实验时样品的处理情况相关, 有关它的起源, 还需要进一步的实验研究.

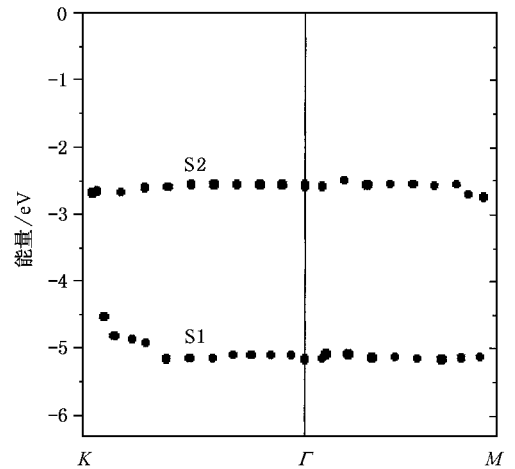


图 5 沿  $\Gamma K$  和  $\Gamma M$  方向实验能带结构图. 以价带顶为能量零点. ● 为实验点

## 4. 结 论

本文用 FPLAPW 计算方法得到的态密度与实验进行了比较. 结果表明上价带与实验结果一致. 在下价带, 由于局域化密度近似计算高估了 s-d 和 p-d 杂化, 导致实验所测的 Ga3d 芯能级结合能与理论计算相差较大. 用同步辐射角分辨光电子能谱研究晶体电子结构. 在直接跃迁和自由电子终态近似下, 通过分析垂直出射时的光电子能谱, 得到了沿  $\Gamma A$  方向的能带结构, 与理论计算基本符合. 此外, 通过分析非垂直出射时的光电子能谱, 得到了表面态 S1 和 S2 在  $\Gamma K$  和  $\Gamma M$  方向的二维能带色散.

- [ 1 ] Wang S Q, Liu Q P and Ye H Q 1998 *Acta Phys. Sin.* **44** 1858 ( in Chinese ] 王绍青、刘全朴、叶恒强 1998 *物理学报* **44** 1858 ]  
 [ 2 ] Stagarescu C B, Duda L C and Smith K E 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17335  
 [ 3 ] Lambrecht W R L and Segall B 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14155  
 [ 4 ] Chao Y C *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15586  
 [ 5 ] Ding S A *et al* 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 819  
 [ 6 ] Blaha P *et al* 1990 *Comput. Phys. Commun.* **59** 339

- [ 7 ] Perdew J, Burke S and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [ 8 ] Ryan P *et al* 2000 *Surf. Sci.* **467** 1827  
 [ 9 ] Perlin P *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13307  
 [ 10 ] Maruyama T *et al* 1999 *Physica B* **262** 240  
 [ 11 ] Kowalski B J *et al* 2001 *Surf. Sci.* **482-485** 740  
 [ 12 ] Strasser T *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11577

# Studies on electronic structure of GaN (0001) surface<sup>\*</sup>

Xie Chang-Kun<sup>1,2)</sup> Xu Fa-Qiang<sup>2)</sup> Deng Rui<sup>2)</sup> Xu Peng-Shou<sup>1,2)†</sup> Liu Feng-Qin<sup>3)</sup> K. Yibulaxin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> (Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

<sup>2)</sup> (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

<sup>3)</sup> (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(Received 25 March 2002; revised manuscript received 1 May 2002)

## Abstract

An electronic structure investigation on GaN (0001) is reported. We employ a full-potential linearized augmented plane-wave (FPLAPW) approach to calculate the partial density of states, which is in agreement with previous experimental results. The effects of the Ga3d semicore levels on the electronic structure of GaN are discussed. The valence-electronic structure of the wurtzite GaN (0001) surface is investigated using synchrotron radiation excited angle-resolved photoemission spectroscopy. The bulk bands dispersion along  $\Gamma A$  direction in the Brillouin zones is measured using normal-emission spectra by changing photon-energy. The band structure derived from our experimental data is compared well with the results of our FPLAPW calculation. Furthermore, off-normal emission spectra are also measured along the  $\Gamma K$  and  $\Gamma M$  directions. Two surface states are identified, and their dispersions are characterized.

**Keywords** : GaN, ARPES, FPLAPW, electronic structure

**PACC** : 7280E, 7960, 7115A, 3620K

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation of "Construction of High-Level University" in University of Science and Technology of China.

<sup>†</sup> Author to whom Correspondence should be addressed.