

# ( Ga N )<sub>n</sub> / ( Al N )<sub>n</sub> 应变层超晶格的电子结构

王新华<sup>1</sup> 王玲玲<sup>1</sup> 王怀玉<sup>2</sup> 邓辉球<sup>1</sup> 黄维清<sup>1</sup>

(1 湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

(2 清华大学物理系, 北京 100086)

**摘要:** 以 Free-Standing 条件生长的超晶格原胞为计算模型, 运用 LCAO-Recursion 方法研究了 ( Ga N )<sub>n</sub> / ( Al N )<sub>n</sub> (001) 应变层超晶格的电子结构. 由计算结果分析了 GaN/ AlN 应变层超晶格中 Ga, Al 和 N 之间的成键情况及其带隙  $E_g$  随超晶格层数  $n$  的变化趋势; 当超晶格中存在空位时, 带隙中将形成缺陷能级. 最后分析了在超晶格中引入 Mg 掺杂后对超晶格电子结构的影响.

**关键词:** Recursion 方法; ( Ga N )<sub>n</sub> / ( Al N )<sub>n</sub>; 应变层超晶格; 电子结构; 缺陷能级

**PACC:** 7280E; 7115 T

**中图分类号:** O471. 5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2005)10-1934-05

## 1 引言

应变层超晶格 ( SLS ) 的优点是可通过控制薄膜的厚度及不同层之间通过产生应变消除晶格不匹配带来的缺陷, 因此这种超晶格材料受到人们广泛的重视. Ⅲ-Ⅴ族材料中, GaN 和 AlN 具有禁带宽度大、电子漂移速度高、击穿电场强、化学性质稳定等优点, 因而成为制作发光二极管、蓝紫光激光器等光电子器件的理想半导体材料<sup>[1]</sup>. GaN 和 AlN 具有纤锌矿和闪锌矿两种结构, 以往对 GaN, AlN 及其超晶格的研究主要集中在纤锌矿结构<sup>[2,3]</sup>. 由于闪锌矿结构的 GaN 和 AlN 具有很好的对称性, 且易于切断, 解理时可以很好地提供直角平面, 近年来人们也开始对其闪锌矿结构进行研究<sup>[4,5]</sup>.

本文采用 Recursion 方法<sup>[6]</sup> 计算了 GaN, AlN 体材料和 ( Ga N )<sub>n</sub> / ( Al N )<sub>n</sub> (001) 超晶格的电子结构, 并分析了空位对其电子结构产生的影响. Recursion 方法基于紧束缚理论, 只考虑原子间最近邻的相互作用, 而忽略次近邻相互作用. 紧束缚理论的一个主要缺点是不能求得与实验符合得很好的导带结构, 用紧束缚函数较难得到正确的导带态. 紧束缚矩阵元参数通常是由拟合能带经验确定的, Harri-

son 的最近邻原子间轨道矩阵元的普适关系主要是根据对 Si, Ge 能带修正得到, 应用到 GaN/ AlN 体系将带来一定误差. 但同时紧束缚理论也具有原理简单、计算方便、不受晶格周期性限制等优点. Recursion 方法可绕过求解繁琐的 Schrodinger 方程直接得到态密度, 在计算一些局域电子态如表面态、深杂质、缺陷电子态时比能带论的方法更为简单方便. Recursion 方法在超晶格电子结构的研究领域已有许多报道<sup>[7-9]</sup>.

## 2 模型与计算方法

Recursion 方法的基本思想是对任一给定的基组 {  $\psi_n$  } 进行正交变换, 形成一新的基组 {  $\mu_n$  }, 在该基组下, 哈密顿矩阵化为一简单的三对角对称阵, 从而易于求得格林函数, 进一步可得到态密度. 从态密度可得到费米能  $E_F$ 、原子价等物理量.

本文采用 Wannier 表象, 原子轨道为基组 {  $\mu_n$  }, 紧束缚哈密顿量只考虑最近邻格点的相互作用, 跃迁矩阵元由 Harrison 公式<sup>[10]</sup> 给出:

$$V_{ll'm} = \psi_{ll'm} \frac{\hbar^2}{mc d^2}, \quad l, l' = s, p \quad (1)$$

王新华 男, 硕士研究生, 主要从事凝聚态物理研究.

王玲玲 女, 教授, 博士生导师, 长期从事凝聚态物理研究.

2004-06-23 收到, 2005-03-14 定稿

$$V_{ldm} = \frac{\hbar^2 r_d^2}{m_e d^2}, \quad l = s \text{ 或 } p \quad (2)$$

式中  $s, p$  为原子轨道;  $d$  为两原子的距离;  $r_d$  为  $d$  轨道半径,  $\alpha_m$  和  $\alpha_{dm}$  为 Harrison 常数.

原子价的定义为  $V_a = n_{ac} - \int_{-\infty}^{E_F} n_a(E) dE$ , 其中  $n_a(E)$  为原子的态密度,  $n_{ac}$  为原子的价电子数. Ga, Al 和 N 原子的价电子分别为  $4s^2 4p^1$ ,  $3s^2 3p^1$ ,  $2s^2 2p^3$ .

对于 (GaN)<sub>n</sub>/(AlN)<sub>n</sub> 超晶格, 以  $n=6$  为例, 是在衬底上先生长六层 GaN, 再生长六层 AlN, 依次类推. 原胞中有 48 个原子, 其中有 12 个 Ga 原子、12 个 Al 原子和 24 个 N 原子. 本文对体系模型的大小选择为: 原子团取  $7 \times 7 \times 3$  个原胞, 计算缺陷时引入的是 (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub> 这样一个大原胞, 并使带有缺陷的原胞处于所建立晶格的中心位置.

Free-Standing 条件下生长的超晶格垂直于生长方向平面内的晶格常数<sup>[11]</sup> 为  $a = a_A \left[ 1 - \frac{f G_B d_B}{G_A d_A + G_B d_B} \right]$ , 式中  $A = \text{GaN}, B = \text{AlN}$ ,  $f = (a_A - a_B) / a_B$  是晶格失配度,  $G = 2 \left[ C_{11} + C_{12} - \frac{(C_{12})^2}{C_{11}} \right]$  是切变模量. 其中  $i$  代表 A 或 B,  $C_{ij}$  是弹性模量,  $d_i$  是层厚,  $a_i$  是 GaN 或 AlN 的晶格常数. 取  $Z$  [001] 方向, 则  $a_z = a_z [1 - D^i (a_z / a_i - 1)]$ , 其中  $D^i = 2 C_{12} / C_{11}$ .

GaN 弹性模量为  $C_{11} (2.96 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})$ ,  $C_{12} (1.54 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})$ ; AlN 的弹性模量为  $C_{11} (3.45 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})$ ,  $C_{12} (1.25 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})$ ; GaN 和 AlN 的晶格常数分别为 0.453 和 0.437 nm<sup>[12]</sup>. 利用以上公式和参数求得 Free-Standing 条件下的晶格常数为  $a = 0.44 \text{ nm}$ ,  $a_{(\text{GaN})} = 0.461 \text{ nm}$ ,  $a_{(\text{AlN})} = 0.432 \text{ nm}$ .

### 3 计算结果与分析

图 1 给出了 (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub> 超晶格中原胞的态密度和原胞中 N, Ga 和 Al 原子及其分波的态密度. 可以看到, (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub> 原胞的能带包含两个价带和一个导带, 较低的价带来源于 N 的 2s 态, 较高的价带和导带均主要来源于 Ga, Al 的 4s, 4p 态和 N 的 2p 态. 表 1 给出 SLS 中各原子的原子价和轨道电子数, 可以看到, Al 的原子价略高于 Ga

的, N 所带的负电荷基本上与 Ga 或 Al 所带的正电荷相抵消, 表中的原子价均不为整数, 说明在它们之间是共价键与离子键共存的混合键. 由图 1 还可以得到价带顶和导带底, 可进一步计算其带隙. (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub> 的导带底、价带顶的值分别为 -5.989 eV 和 -12.757 eV, 则禁带宽度为 6.767 eV, 超晶格 (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub> 仍为宽带隙结构.

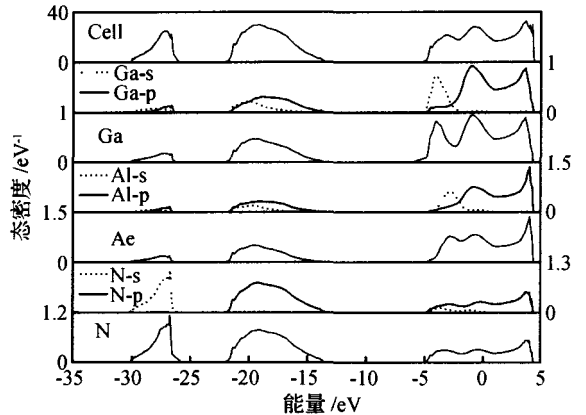


图 1 (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub> 原胞、各原子及其分波的态密度  
Fig. 1 DOS of the (GaN)<sub>6</sub>/(AlN)<sub>6</sub> cell, each atom and their partial waves

表 1 SLS 中各原子的原子价和轨道电子数

Table 1 Valence and quantities of electrons possessed by the partial wave orbits in the SLS

原子	原子价	s	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>
N	-0.474	1.658	1.273	1.273	1.269
Ga	0.457	0.875	0.551	0.551	0.570
Al	0.492	0.808	0.569	0.569	0.562

层数  $n$  对短周期超晶格的电子结构也有一定的影响. 图 2 给出当  $n=1, 3, 6$  时 (GaN)<sub>n</sub>/(AlN)<sub>n</sub> 超晶格带隙附近的局部态密度曲线. 不同层数的超晶格的态密度曲线是非常相似的, 两个价带、导带和它们之间带隙的位置基本上都是一致的, 这是由其结构的相似性所决定的. 当  $n$  不同时超晶格态密度曲线的高度也相应不同, 层数为 6 的原胞位于最上方, 层数为 1 的位于最下方. 这主要是因为  $n$  不同时计算所选取的一个超晶格原胞的大小也是不同的: 当  $n=1, 3, 6$  时, 选取原胞中的原子数分别为 8, 24, 48 个. 经过计算得到, 当  $n=1, 3, 6$  时超晶格能隙  $E_g$  分别为 8.068, 7.551, 6.762 eV. 这说明随着层数  $n$  的增大, 超晶格的能隙不断减小. 这与文献[13]中所报道的 AlAs/GaAs 超晶格带隙随层数  $n$  的增加而减

小的计算结果是一致的.

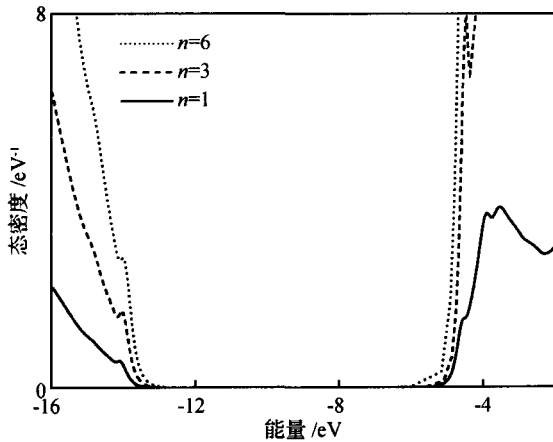


图 2 超晶格在带隙附近的局部态密度

Fig. 2 Local DOS near the bandgap of SLS

本文带隙的计算结果比实验值偏大,这可能与 Recursion 方法中计算各轨道交叠积分的参数选取有关,本文采用的是 Harrison 的参数;还有可能与计算的超晶格的层数有关,如随层数  $n$  增大,超晶格带隙减小.

空位、掺杂等缺陷的存在必然对超晶格的电子结构产生影响.由于 Ga 空位和 Al 空位作用很类似,文中仅讨论存在 Ga 和 N 空位时超晶格的电子结构.由图 3 可以看出:存在 Ga 空位时原胞态密度在靠近价带顶(-12.86eV)出现一尖峰,存在 N 空位时在靠近导带底(-7.21eV)附近也存在一尖峰,这显然是空位产生的能级.刘贵立等人在计算  $(Ge)_2/(Si)_2$  SLS 时也分析了空位产生的缺陷能级,

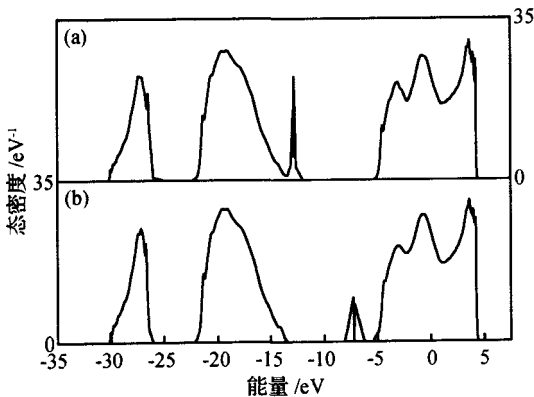


图 3 (a) 存在 Ga 空位;(b) 存在 N 空位时原胞的态密度  
Fig. 3 DOS of the cell (a) When there exist Ga vacancy;(b) When there exist N vacancy

由于 Ge, Si 是非极性半导体,空位在其超晶格中形成的缺陷能级位于纯净超晶格带隙中央的位置<sup>[14]</sup>.对于离子性较强的化合物半导体  $MX$  ( $M$  代表电负性小的原子,  $X$  代表电负性大的原子), 正离子空位  $V_M$  是受主, 负离子空位  $V_X$  是施主<sup>[15]</sup>. 由于组成超晶格的 GaN, AlN 是强极性半导体, 因此我们认为: 在 Ga 空位时, 超晶格将形成一受主能级; 在 N 空位时, 超晶格中将产生一施主能级. 对于 N 空位, 从图 4 (a), (b), (c) 可以看到, 原胞中在导带底的这一尖峰主要来源于与空位最近邻的 N, Ga 原子, 离空位较远次紧邻的 N, Ga 原子的尖峰已明显减弱, 说明缺陷态只局域在缺陷附近. 比较图 4 (a) 和 (b), 发现 N 空位最近邻的 Ga 原子的尖峰要比近邻 N 的尖峰强很多; 比较图 4 (d) 和 (e), 也可以看到 Ga 空位最近邻 N 的尖峰比近邻 Ga 的强很多, 这是由离空位的远近所决定的. 无缺陷的  $(GaN)_6/(AlN)_6$  超晶格为闪锌矿结构, 每个原子周围有 4 个最近邻, 形成  $sp^3$  杂化轨道. 当出现空位时, 与空位近邻的各个原子的杂化键断开, 形成悬挂键, 这将使电荷密度重新分布. p 型掺杂是一个长期困扰 GaN 器件应用的问题, 图 5 给出了 Mg 掺杂对 GaN/AlN 应变超晶格的电子结构的影响. Mg 可以替代超晶格中的 Ga 或 Al 原子, 作为受主杂质. 从图 5 可以看到, Mg 旁边的 N 原子的价带顶 -12.63eV 附近出现一尖峰, Ga 原子在这一位置也有一微弱的峰, 这是 Mg 替代 Ga 后在超晶格中形成的受主能级. 这表明 Mg 可以作为 GaN 的 p 型掺杂.

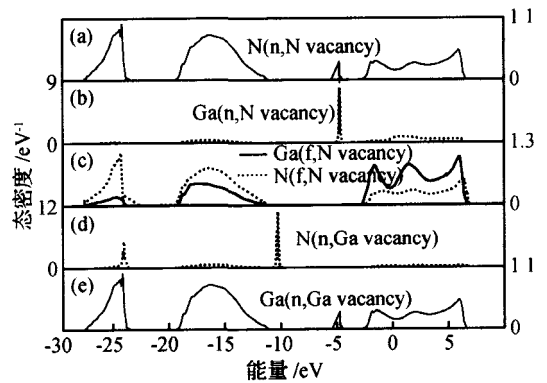


图 4 SLS 中存在空位时空隙原子态密度 (括号中的  $n$  表示最近邻,  $f$  表示次紧邻)  
Fig. 4 DOS of atoms near vacancy,  $n$  in the bracket mean the nearest atom,  $f$  in the bracket mean the second nearest atom

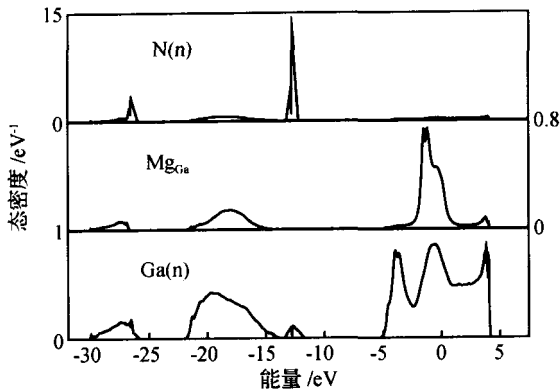


图 5 Mg 替代 Ga 后各原子态密度

Fig. 5 DOS of different atoms when Ga atom is substituted by Mg

### 4 结论

本文采用 Recursion 方法计算了  $(\text{GaN})_n/(\text{AlN})_n(001)$  应变超晶格的电子结构. 计算结果表明 GaN/AlN 超晶格与其体材料具有相似的结构; 形成超晶格后 GaN 和 AlN 态密度曲线相互耦合的结果使得导带底态密度曲线更为平缓;  $(\text{GaN})_6/(\text{AlN})_6$  超晶格仍是宽带隙半导体结构; 超晶格中 Ga, Al 和 N 之间形成混合键, 随着层数  $n$  的增大, 超晶格的能隙不断减小; 当存在空位时, 将在带隙中产生缺陷能级, 并且这种缺陷态具有很强的局域性; 在超晶格中用 Mg 替代 Ga, 将产生一受主能级.

### 参考文献

[ 1 ] Hirsch M T, Wolk J A, Walukiewicz, et al. Persistent photoconductivity in n-type GaN. *Appl Phys Lett*, 1994, 71: 1098

[ 2 ] Gleize J, Demangeot F, Frandon J, et al. Phonons in a strained hexagonal GaN-AlN superlattice. *Appl Phys Lett*, 1999, 74 (5): 703

[ 3 ] Hu Guoxin, Wang Xiaoliang, Sun Dianzhao, et al. Two-dimensional electron gas materials with AlN/GaN superlattice structure grown by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24 (6): 602 (in Chinese) [胡国新, 王晓亮, 孙殿照, 等. RF-MBE 生长 AlN/GaN 超晶格结构二维电子气材料. *半导体学报*, 2003, 24(6): 602]

[ 4 ] He Guomin, Wang Renzhi, Zheng Yongmei. Electronic structure of strained-layer superlattice GaN-AlN. *Research & Progress of SSE*, 1999, 19(1): 13 (in Chinese) [何国敏, 王仁智,

郑永梅. 应变层超晶格 GaN-AlN 的电子结构. *固体电子学研究与进展*, 1999, 19(1): 13]

[ 5 ] Cai Duanjun, Feng Xia, Zhu Zizhong, et al. Electronic structure of zinc-blende GaN (001) surface. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(11): 1397 (in Chinese) [蔡端俊, 冯夏, 朱梓忠, 等. 闪锌矿 GaN(001) 表面的电子结构. *半导体学报*, 2001, 22(11): 1397]

[ 6 ] Haydock R. *Solid state physics*. New York: Academic Press, 1980: 35

[ 7 ] Wang Enge, Wang Dingsheng. Period gradient superlattice  $(\text{AlAs})_n/(\text{GaAs})_{m_1}$  — a possible optoelectronic device structure with variable energy gap. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1991, 12(3): 129 (in Chinese) [王恩哥, 王鼎盛. 可调能隙的光电器件结构—— $(\text{AlAs})_n/(\text{GaAs})_{m_1}$  渐变周期超晶格. *半导体学报*, 1991, 12(3): 129]

[ 8 ] Huang Heluan, Zhang Guoying. Electronic structure of  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  strained-layer superlattice. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1993, 14(7): 395 (in Chinese) [黄和鸾, 张国英. 应变层超晶格  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  的电子结构. *半导体学报*, 1993, 14(7): 395]

[ 9 ] Zhang Guoying, Liu Guili. Defect energy level of  $(\text{CdSe})_1/(\text{ZnSe})_1$  stress-layer semiconductor material. *Semiconductor Technology*, 2000, 25(3): 51 (in Chinese) [张国英, 刘贵立.  $(\text{CdSe})_1/(\text{ZnSe})_1$  应力半导体材料缺陷能级. *半导体技术*, 2000, 25(3): 51]

[ 10 ] Harrison W A. *Electronic structure and the properties of solids*. San Fransisco: Freeman Press, 1980

[ 11 ] Kang Changhe, Yang Shuren. *The semiconductor superlattice material and its appliance*. Peking: Publishing Company of Defense Industry, 1995 (in Chinese) [康昌鹤, 杨树人. *半导体超晶格材料及其应用*. 北京: 国防工业出版社, 1995]

[ 12 ] He Guomin, Zheng Yongmei, Wang Renzhi. The static properties of AlN and GaN, and the valence-band offsets of AlN/GaN heterojunction. *Research & Progress of SSE*, 1997, 17(1): 30 (in Chinese) [何国敏, 郑永梅, 王仁智. AlN, GaN 立方晶体的静态性质和 AlN/GaN 异质结的价带偏移. *固体电子学研究与进展*, 1997, 17(1): 30]

[ 13 ] Wang Enge, Zhang Liyuan, Wang Huaiyu. Surface, interface and bulk electronic structure of short-period  $(\text{AlAs})_n/(\text{GaAs})_n$  superlattices. *Research & Progress of SSE*, 1990, 10(3): 252 (in Chinese) [王恩哥, 章立源, 王怀玉. 短周期  $(\text{AlAs})_n/(\text{GaAs})_n (n=10)$  超晶格表面、界面和体内的电子结构. *固体电子学研究与进展*, 1990, 10(3): 252]

[ 14 ] Liu Guili, Zhang Guoying. The influence of intrinsic defect to the electronic structure of  $(\text{Ge})_n/(\text{Si})_n$  strained-layer superlattice. *Semiconductor Magazine*, 1994, 19(3): 1 (in Chinese) [刘贵立, 张国英. 本征缺陷对  $(\text{Ge})_n/(\text{Si})_n$  应变层超晶格电子结构的影响. *半导体杂志*, 1994, 19(3): 1]

[ 15 ] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng, et al. *Semiconductor physics*. Peking: Publishing Company of Defense Industry, 1997 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. *半导体物理*

学.北京:国防工业出版社,1997]

## Electronic Structure of $(\text{GaN})_n/(\text{AlN})_n$ Strained-Layer Superlattice

Wang Xinhua<sup>1</sup>, Wang Lingling<sup>1</sup>, Wang Huaiyu<sup>2</sup>, Deng Huiqiu<sup>1</sup>, and Huang Weiqing<sup>1</sup>

(1 *Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China*)

(2 *Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100086, China*)

**Abstract:** The electronic structures of the  $(\text{GaN})_n/(\text{AlN})_n$  strained-layer superlattice under free-standing conditions are calculated with the recursion method. The electronic density of states (DOS) and the atomic valences of different elements are obtained. The results show that the  $E_g$  of the SLS is still very large. Mixed bonding exists between the atoms of the SLS. The influence of the layer number ( $n$ ) to the SLS's DOS is discussed. When there is a vacancy in the SLS, defect energy level will form in the  $E_g$ . Finally, the situation of the SLS being doped with Mg atoms is discussed.

**Key words:** Recursion method;  $(\text{GaN})_n/(\text{AlN})_n$ ; strained-layer superlattice; electronic structure; defect energy level

**PACC:** 7280E; 7115T

**Article ID:** 0253-4177(2005)10-1934-05

---

Wang Xinhua male, master candidate. His research interests include condensed physics.

Wang Lingling female, professor, adviser of PhD candidates. She is interested in research on condensed physics.

Received 23 June 2004, revised manuscript received 14 March 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics