

Al 含量对 GaN/Al_xGa_{1-x}N 量子点中激子态的影响*

戴宪起 黄凤珍 郑冬梅

(河南师范大学物理系, 新乡 453007)

摘要: 利用有效质量方法和变分原理,考虑内建电场和量子点的三维约束效应,研究了 Al 含量对局域在 GaN/Al_xGa_{1-x}N 量子点中激子性质的影响.结果表明,随着 Al 含量的增加,GaN/Al_xGa_{1-x}N 异质界面处的导带不连续性增强,势垒变高,载流子受到的约束增强,激子结合能增加,电子-空穴的复合率先增大后减小,且存在最大值.对给定体积的量子点,随其高度的变化激子结合能存在最大值,相应的电子-空穴被最有效约束,激子态最稳定.

关键词: 量子点; 自发极化和压电极化; 电子-空穴复合率; 激子结合能

PACC: 7320D; 7760; 7135

中图分类号: O472+.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)04-0697-05

1 引言

GaN 是一种直接宽带隙、强原子键、高热导率、具有强发光能力的半导体材料,可用来制备高稳定性、耐高温、耐辐射的短波长、大功率光电子器件^[1].目前,已有很多关于不同类型 GaN 量子点的生长和特性的研究报道^[2~9].用分子束外延法生长 GaN/AlN^[2,3]和 GaN/Al_xGa_{1-x}N^[4,5]量子点已实现.最近,Tanaka^[6,7]等人又用金属有机物气相外延法在 Al_xGa_{1-x}N 衬底上生长了 GaN 量子点.Fonoberov^[8,9]等人简要计算了几种具体的 GaN 量子点中激子的性质.量子点的形成对局域在其中的电子和空穴产生三维约束,从而导致比较强的带间光跃迁,这大大提高了 GaN 基光电子器件的发光效率.对局域在量子点中的电子态和激子态的研究将对一些光电子器件的设计和制造具有一定的指导意义.但目前对局域在 GaN 量子点中的电子态和激子态的研究报道却非常有限.

GaN/Al_xGa_{1-x}N 异质结体系的界面处导带的不连续性和极化效应与 Al_xGa_{1-x}N 势垒层中的 Al 含量密切相关,Al 含量影响着局域在 GaN/Al_xGa_{1-x}N 量子点中的电子和激子的性质.本文利用有效质量方法和变分原理,考虑内建电场的影响以及量子点的三维约束效应,研究了 Al 含量对局

域在 GaN/Al_xGa_{1-x}N 量子点内激子性质的影响.

2 计算理论

2.1 内建电场

六方结构的 Ⅲ族氮化物半导体的突出特性之一是具有很强的极化效应,包括自发极化 P_{sp} 和压电极化 P_{pe} .自发极化是六方结构所固有的,极化方向与生长方向 $[0001]$ 相反.压电极化是由异质界面处两种材料的晶格常数不匹配引起的,其方向由材料所受的力是压应力还是张应力来决定.总极化 P 为压电极化 P_{pe} 和自发极化 P_{sp} 之和,即 $P = P_{sp} + P_{pe}$.

我们研究具有半径 R 和高度 L 的圆柱形 Al_xGa_{1-x}N/GaN/Al_xGa_{1-x}N 单量子点(如图 1 所示),并忽略厚度较大的 Al_xGa_{1-x}N 势垒层中的应变效应.系统中的整体宏观极化为^[9,10]:

$$\begin{cases} P_{GaN} = P_{sp}^{GaN} \hat{z} + [e_{31}(x_x + y_y) + e_{33}z_z] \hat{z} \\ P_{Al_xGa_{1-x}N} = P_{sp}^{Al_xGa_{1-x}N} \hat{z} \end{cases} \quad (1)$$

由于极化而在势阱区和势垒区产生的内建电场为:

$$\begin{cases} F^{GaN} = \left| -\frac{P_{GaN} - P_{Al_xGa_{1-x}N}}{\epsilon_{GaN}^0} \right| \\ F^{Al_xGa_{1-x}N} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

其中 F^{GaN} 和 $F^{Al_xGa_{1-x}N}$ 分别表示 GaN 和 Al_xGa_{1-x}N

* 国家自然科学基金(批准号:60476047)和河南省自然科学基金(批准号:974051900)资助项目

2004-05-22 收到,2004-09-28 定稿

N 层的内建电场强度; ϵ^{GaN} 为 GaN 材料的电子介电常数.

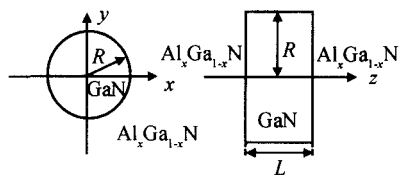


图 1 Al_xGa_{1-x}N/GaN/Al_xGa_{1-x}N 量子点模型

Fig. 1 A model of Al_xGa_{1-x}N/GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum dot

图 2 给出了 GaN 层的内建电场随势垒中 Al 含量的变化关系. 由图可知 GaN 层的内建电场强度很大(MV/cm 量级), 且内建电场随 Al 含量的增加而增大. 由于内建电场的存在, GaN 材料的能带发生弯曲, 有效带隙减小. 同时, 电场使电子、空穴向相反方向移动, 从而使电子和空穴的波函数在 z 方向产生显著分离, 导致激子结合能和电子-空穴复合率的减小.

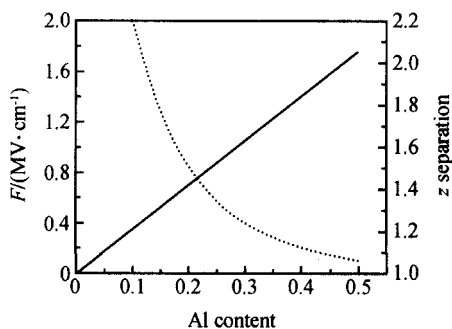


图 2 内建电场强度和电子、空穴在 z 方向上的分离随 Al 含量的变化关系

Fig. 2 Variation of built-in electric field (BEF) and the spatial separation in z-direction of electron-hole with Al content

2.2 非相关的电子、空穴态

对于具有半径 R 和高度 L 的圆柱形单量子点, 在有效质量近似下, 约束在 GaN 量子点中的电子(空穴)的哈密顿量可表示为:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \times \left[\frac{1}{i} \times \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{\partial}{\partial i} \right) + \frac{1}{2} \times \frac{\partial^2}{\partial i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] + V(i, z_i) \mp eFz_i \quad (3)$$

其中 e 为电子电量的绝对值; F 为内建电场强度; $- (+)$ 表示电子(空穴)态. 电子(空穴)的量子点受限势 $V(i, z_i)$ 可以表示为:

$$V(i, z_i) = \begin{cases} V(i), & |z_i| \leq \frac{L}{2} \\ V_i, & |z_i| > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (4)$$

$$V(i) = \begin{cases} 0, & i \leq R \\ V_i, & i > R \end{cases}$$

电子(空穴)的有效质量 m^* 为:

$$m_i^* = \begin{cases} m^*(i), & |z_i| \leq \frac{L}{2} \\ m_i^*, & |z_i| > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (5)$$

$$m^*(i) = \begin{cases} m_i^*, & i \leq R \\ m_i^*, & i > R \end{cases}$$

下标 $i = e$ 或 h 分别表示电子或空穴. 约束在 GaN 量子点中的电子(空穴)的波函数取为^[10]:

$$\psi_i(i, \phi, z_i) = f(i) h(z_i) e^{im\phi_i}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6)$$

m 为电子(空穴) z 方向上的角动量量子数. 通过解薛定谔方程可以求得电子、空穴的能量和波函数.

2.3 激子态的计算

在有效质量近似下, 约束在 GaN 量子点中的激子哈密顿量为:

$$H = H_e + H_h - \frac{e^2}{4\epsilon_0 / \epsilon_e - \epsilon_h / r} \quad (7)$$

其中 H_e 和 H_h 分别为电子和空穴的哈密顿量; ϵ_e 和 ϵ_h 分别为电子和空穴的位移矢量. 在我们的计算中, 选择导带底和价带顶中间的 $z = 0$ 处作为电子和空穴的能量参考面.

考虑电子、空穴的关联运动, 约束在 GaN 量子点内的激子的波函数取为^[10]:

$$\psi(r_e, r_h) = \phi_e(r_e, \theta_e, z_e) \phi_h(r_h, \theta_h, z_h) e^{-\frac{z_{eh}^2}{2}} e^{-z_{eh}^2} \quad (8)$$

式中 ϕ_e 和 ϕ_h 分别为约束在 GaN 量子点内的电子和空穴的波函数; $z_{eh}^2 = (x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2$; $z_{eh} = z_e - z_h$; r 为变分参数. 激子能量由下式决定:

$$E_{ex} = \min \left[\frac{(r_e, r_h) / H_{eh} / (r_e, r_h)}{(r_e, r_h) / (r_e, r_h)} \right] \quad (9)$$

电子、空穴的复合率在参考文献[10]中已被定义, 激子结合能的表达式为:

$$E_b = E_e + E_h - E_{ex} \quad (10)$$

为了研究量子点约束势对电子、空穴空间分离的影响, 我们还定义了电子、空穴在 $x-y$ 平面内的平均分离 \bar{r}_{eh} 和其在 z 方向上的平均分离 \bar{z}_{eh} :

$$\psi_{eh}^{-2} = \frac{(\Gamma_e, \Gamma_h) / \psi_{eh}^2 / (\Gamma_e, \Gamma_h)}{(\Gamma_e, \Gamma_h) / (\Gamma_e, \Gamma_h)} \quad (11)$$

$$\psi_{eh}^{-2} = \frac{(\Gamma_e, \Gamma_h) / (z_c - z_h)^2 / (\Gamma_e, \Gamma_h)}{(\Gamma_e, \Gamma_h) / (\Gamma_e, \Gamma_h)} \quad (12)$$

3 分析与讨论

在计算中,我们仅考虑重空穴激子态,所用参数列于表 1. 导带和价带的带阶比为 75 : 25^[41], Al_xGa_{1-x}N 材料的参数由 GaN 和 AlN 的材料参数线性组合而获得. 表 2 给出了光跃迁能的理论值与实验值的比较,实验参数的选取和计算中所用的近似是误差的主要来源.

表 1 GaN 和 AlN 的材料参数

Table 1 Material parameters for GaN and AlN

Parameter	Symbol	GaN	AlN
Band gap/eV		3.5	6.3 ^[11]
Lattice constant/nm	<i>a</i>	0.3189	0.3112 ^[81]
	<i>c</i>	0.5185	0.4982 ^[81]
Piezoelectric constant/(C·m ⁻²)	<i>e</i> ₃₁	-0.49 ^[12]	
	<i>e</i> ₃₃	0.73 ^[12]	
Elastic constant / (10 ⁶ N·cm ⁻²)	<i>C</i> ₁₃	11.4 ^[13]	
	<i>C</i> ₃₃	38.1 ^[13]	
Effective mass	<i>m</i> _e	0.2 ^[14]	0.27 ^[15]
	<i>m</i> _h	1.0 ^[14]	3.5 ^[15]
Electric dielectric constant		5.7 ^[16]	
Static dielectric constant		10.4 ^[17]	
Spontaneous polarization		-0.029	-0.081 ^[12]

表 2 光跃迁能的理论值和实验值的比较

Table 2 Calculated and measured optical transition energies in GaN/Al_xGa_{1-x}N QDs

<i>L</i> /nm	<i>R</i> /nm	<i>x</i>	<i>E</i> _{eh} ^{calc} /eV	<i>E</i> _{eh} ^{exp} /eV	Error/%
3.5	5	0.15	3.509	3.581 ^[41]	2
5.5	25	0.10	3.414	3.440 ^[6]	0.7

不同 Al 含量, GaN/Al_xGa_{1-x}N 量子点中的电子、空穴在 *z* 方向上的分布情况如图 3 所示. 可以看出随着 Al_xGa_{1-x}N 势垒层中 Al 含量的增加,载流子浓度增大,分布变窄. 这是因为随着 Al 含量的增加, Al_xGa_{1-x}N 势垒层中的自发极化增强, Al_xGa_{1-x}N 和 GaN 的总极化强度在异质界面处的差异增大,从而导致界面处极化电荷增多,分布变窄. 由于内建电场的存在,电子被局域在量子点的顶部而空穴被局域在量子点的底部. 这是由于内建电场使得电子、空穴向相反方向移动,从而使电子、空穴的波函数在 *z* 方向上产生明显的分离.

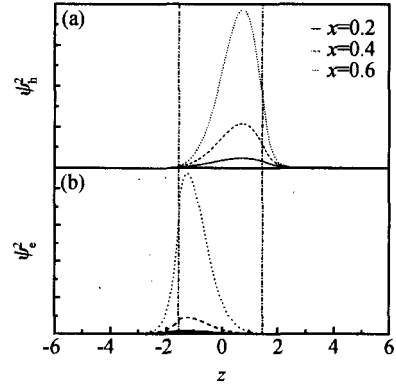


图 3 对于不同的 Al 含量,电子(a)和空穴(b)在 *z* 方向上的分布情况

Fig. 3 Distribution of electron and hole along *z* direction with different Al content

图 4 给出了量子点高度为 2nm, 半径为 5nm 时,激子结合能、电子-空穴的复合率随着 Al 含量的变化关系. 由图 4(a)可知,激子结合能随 Al 含量的增大而增大. 因为随着 Al 含量的增加,势垒的高度增加,且电子和空穴在 *z* 方向上的分离减小(见图 2),电子、空穴被更强地局域在量子点的内部,库仑相互作用增强. 由图 4(b)可以看出,电子-空穴的复合率随着 Al 含量的增加先增大(*x* < 0.2)后减小(*x* > 0.2),在 *x* = 0.2 时,出现极大值. 这是受内建电场和电子、空穴在 *z* 方向上的分离二者共同作用的结果. 由图 2 知,随着 Al 含量的增加,内建电场增大(这将导致电子、空穴复合率减小),而电子、空穴在 *z* 方向上的分离减小(这将导致电子、空穴复合率增大). 在 *x* < 0.2 的范围内,电子、空穴 *z* 方向的分离减小的速率很快,此时它的影响比内建电场的影响大,因此,此时电子、空穴的复合率增加,并在 *x* = 0.2 时达到极大. 当 *x* > 0.2 时,电子-空穴在 *z* 方向上的分离减小的速率变缓,从而使内建电场对电子-空穴复合率的影响成为主导,电子-空穴的复合率减小. 因此对于给定的量子点,为了获得较高的电子-空穴复合率和稳定的激子态,应当选择 Al_xGa_{1-x}N 势垒层中 Al 的含量.

为了进一步研究 Al 含量对 GaN/Al_xGa_{1-x}N 量子点中激子性质的影响,我们计算了在量子点体积 *V* = 84.82nm³ 时,不同 Al 含量激子结合能随量子点高度的变化关系. 由图 5 可知,激子结合能随量子点高度的增加先增大后减小,中间出现一最大值. 对于体积为 84.82nm³ 的量子点,结合能的最大值出现在 *R*/*L* = 1.84 处. 即对给定体积的量子点,随

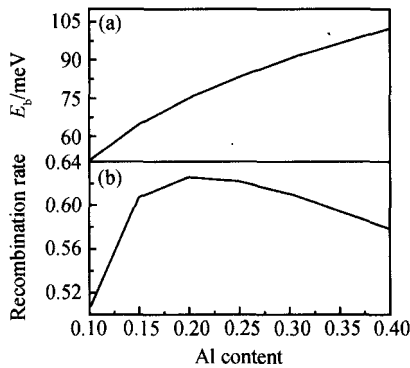


图 4 量子点高度 $L = 2\text{nm}$, 半径 $R = 5\text{nm}$ 时, 激子结合能 (a) 和电子-空穴的复合率 (b) 随势垒层中 Al 含量的变化关系

Fig. 4 Exciton binding energy (a), the electron-hole recombination rate (b) as a function of Al content with the quantum dots height $L = 2\text{nm}$, radius $R = 5\text{nm}$

着其高度的增加, 激子结合能存在一最大值. 因为当量子点的高度比较小时, 电子(空穴)波函数的分布延伸到量子点外, 此时结合能较小. 当量子点的高度增加到一定值时, 电子(空穴)的波函数被完全局域在量子点内, 结合能取得极大值, 此时载流子被最有效地约束在量子点内部. 进一步增加量子点的高度, 内建电场引起的电子-空穴的空间分离增大, 导致结合能减小. 这一结果将对量子点光学器件的设计有一定的指导意义. 从图 5 还可以看出, 结合能最大值的位置不随 Al 含量的改变而改变, 即结合能最大值的位置与 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势垒层中的 Al 含量无关.

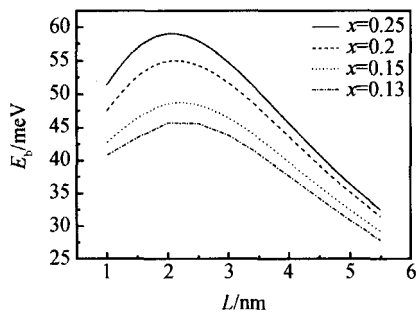


图 5 在量子点体积 $V = 84.82\text{nm}^3$ 的情况下, 对于不同的 Al 含量 ($x = 0.13, 0.15, 0.20, 0.25$) 激子结合能随量子点高度的变化关系

Fig. 5 Exciton binding energy as a function of quantum dot heights with $x = 0.13, 0.15, 0.20$ and 0.25 , respectively, and the volume $V = 84.82\text{nm}^3$

为了确定激子结合能最大值位置的影响因素, 我们计算了 Al 含量 $x = 0.15$ 时, 不同体积的量子点激子结合能随量子点高度的变化关系. 由图 6 可

知, 激子结合能最大值的位置随着量子点体积的变化而变化, 但对于给定的体积, 不同的 Al 含量, 结合能最大值的位置却是一定的 (见图 5). 这表明激子结合能取得最大值的位置由量子点的大小决定, 而与 Al 含量无关. 同时, 由图 6 还可以看出, 随着量子点体积的减小, 激子结合能增加. 因为随着量子点体积的减小, 电子-空穴的空间分离变小, 库仑相互作用加强, 因此, 电子、空穴被更强地局域在量子点的内部.

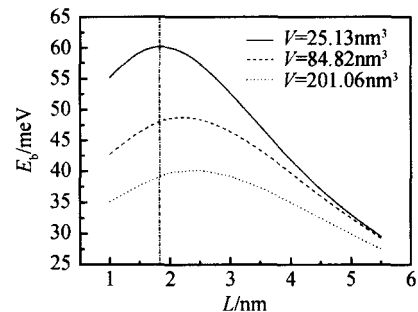


图 6 当 Al 含量 $x = 0.15$ 时, 对于不同的体积 ($V = 25.13, 84.82, 201.06\text{nm}^3$), 激子结合能随量子点高度的变化关系

Fig. 6 Exciton binding energy as a function of quantum dot heights with the volume $V = 25.13, 84.82$ and 201.06nm^3 , respectively, at Al content $x = 0.15$

4 结论

本文用变分方法数值计算了 Al 含量对局域在 $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子点中激子性质的影响. 结果表明, 随着 Al 含量的增加, $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 异质结界面处导带不连续性增强, 势垒高度增加, 对载流子的约束作用增强, 从而使载流子浓度增大, 分布变窄. 同时, 随着 Al 含量的增加, 激子结合能增大, 电子、空穴的复合率先增大后减小, 存在一最大值. 因此, 为了获得较高的电子、空穴复合率和稳定的激子态, 应适当选择 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 势垒层中 Al 的含量. 对给定体积的量子点, 随着量子点高度的增加激子结合能存在最大值, 此时电子、空穴被最有效约束, 激子态最稳定, 且激子结合能最大值的位置与势垒层中的 Al 含量无关, 只由量子点的大小决定.

参考文献

- [1] Lu Min, Fang Huizhi, Li Zilan, et al. Multi-buffer layers effect on characteristic of GaN grown by MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(5): 526 (in Chinese) [陆敏, 方慧

- 智,黎子兰,等.多缓冲层对 MOCVD 生长的 GaN 性能的影响.半导体学报,2004,25(5):526]
- [2] Widmann F,Daudin B,Feuillet G,et al. Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots. J Appl Phys,1998,83(12):7618
- [3] Widmann F,Simon J,Daudin B,et al. Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect. Phys Rev B,1998,58(24):R15989
- [4] Ramvall P,Tanaka S,Nomura S,et al. Observation of confinement-dependent exciton binding energy of GaN quantum dots. Appl Phys Lett,1998,73(8):1104
- [5] Ramvall P,Riblet P,Nomura S,et al. Optical properties of GaN quantum dots. J Appl Phys,2000,87(8):3883
- [6] Tanaka S,Lee J S,Ramvall P,et al. A UV light-emitting diode incorporating GaN quantum dots. Jpn J Appl Phys,2003,42(8A):L885
- [7] Tanaka S,Iwai S,Aoyagi Y. Self-assembling GaN quantum dots on Al_xGa_{1-x}N surfaces using a surfactant. Appl Phys Lett,1996,69(26):4096
- [8] Fonoberov V A,Balandin A A. Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum dots. J Appl Phys,2003,94(11):7178
- [9] Fonoberov V A,Pokatilov E P,Balandin A A. Interplay of confinement, strain, and piezoelectric effects in the optical spectrum of GaN quantum dots. J Nanotech,2003,3(3):253
- [10] Shi J J,Gan Z Z. Effects of piezoelectricity and spontaneous polarization on localized excitons in self-formed InGaN quantum dots. J Appl Phys,2003,94(1):407
- [11] Andreev A D,O'Reilly E P. Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots. Phys Rev B,2000,62(23):15851
- [12] Bernardini F,Fiorentini V,Vanderbilt D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-nitrides. Phys Rev B,1997,56(16):R10024
- [13] Yamaguchi M,Yagi T,Azuhata T,et al. Brillouin scattering study of gallium nitrides:elastic stiffness constants. J Phys Condens Matter,1997,9(1):241
- [14] Drechsler M,Hofmann D M,Meyer B K,et al. Determination of the conduction band electron effective mass in hexagonal GaN. Jpn J Appl Phys,1995,34(9B):L1178
- [15] Suzuki M,Uenoyama T,Yanase A. First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. Phys Rev B,1995,52(11):8132
- [16] Perlin P,Gorczyca I,Christensen N E,et al. Pressure studies of gallium nitride:crystal growth and fundamental electronic properties. Phys Rev B,1992,45(23):13307
- [17] Takeuchi T,Amano H,Akasaki I. Theoretical study of orientation dependence of piezoelectric effects in wurtzite strained GaInN/GaN heterostructures and quantum wells. Jpn J Appl Phys,2000,39(2A):413

Influence of Al Content on Exciton Confined in GaN/Al_xGa_{1-x}N Quantum Dots^{*}

Dai Xianqi, Huang Fengzhen, and Zheng Dongmei

(Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Within the effective-mass approximation, the influence of Al content on exciton states is investigated by means of variational approach. The results show that with the Al content increasing, the barrier becomes higher and the carriers are more strongly confined in the quantum dot. The exciton binding energy increases with the increasing of Al content, and there is a maximum in the electron-hole recombination rate. Also, there is a maximum in the binding energy for a definite volume, where the carriers are the most efficiently confined in the quantum dots.

Key words: quantum dots; piezoelectricity and spontaneous polarization; electron-hole recombination rate; exciton binding energy

PACC: 7320D; 7760; 7135

Article ID: 0253-4177(2005)04-0697-05

^{*}Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60476047) and Natural Science Foundation of Henan Province (No. 974051900)