

# 闪锌矿结构 BN, AlN 和 GaN 的介电和动力学性质的第一性原理计算

王焕友<sup>①②\*</sup>, 徐慧<sup>①</sup>, 张宁丹<sup>②</sup>, 张鹏华<sup>①</sup>

① 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083;

② 湘南学院物理系, 郴州 423000

\* E-mail: [whyys@163.com](mailto:whyys@163.com)

收稿日期: 2007-12-09; 接受日期: 2008-01-07

国家自然科学基金(批准号: 50271085)和湘南学院重点科学基金(编号: 2007Z010)资助项目

**摘要** 用从头计算第一性原理赝势方法对闪锌矿结构 BN, AlN 和 GaN 的电子结构、介电和动力学性质进行了计算. 用密度泛函理论赝势平面波方法计算了这些材料的平衡晶格常数、体弹模量和带隙. 基于密度函数扰动理论的线性响应方法计算了它们的玻恩有效电荷, 高频介电常数和原子力常数. 原子力常数为在全布里渊区插入动力学矩阵是很有帮助的, 通过利用原子力常数插入动力学矩阵得到了几个高对称性方向的声子频率. 讨论了闪锌矿结构 BN, AlN 和 GaN 之间的介电和动力学性质差异, 同时与其他理论计算和实验结果作了比较. 总的来说, 结果与其他理论和实验值比较一致.

## 关键词

介电常数  
玻恩有效电荷  
原子力常数  
声子带结构

在 III-V 族半导体中, 由于氮化物(BN, AlN 和 GaN)具有优良的机械和热学性质, 例如: 高硬度、高熔点、高热导和大的体模量, 因此近些年在科学研究和技术应用上引起了人们极大的兴趣. 这些性质与这些材料的原子之间的强力结合(离子和共价结合)和小的格子常数紧密相关. 由于以上性质, 这些材料可被用作短波发光二极管、激光二极管、光学探测器和其他的高温、高能和高频装置. 近些年, 这些氮化物半导体的动力学性质已被广泛的研究, 例如价力模型<sup>[1]</sup>、绝热键荷模型<sup>[2]</sup>、刚性离子模型<sup>[3]</sup>和冻声子方法<sup>[4,5]</sup>、超原胞方法<sup>[6]</sup>、线性响应方法<sup>[7,8]</sup>的第一性原理计算. 在这些计算中, 第一性原理计算尤为广泛. 本文中, 我们对闪锌矿结构 BN, AlN 和 GaN 的电子结构、介电和动力学性质用第一性原理赝势平面波方法进行了计算.

## 1 理论方法

利用密度函数扰动理论的第一性原理赝势方法, 原子的赝势按 Troullier 和 Martins 方法<sup>[9]</sup>产生, 利用 Troullier 和 Martins 方法产生的软核赝势有助于极大的减小在计算过程中为取得收敛

所需要的平面波数. 首先完成了对这些材料的结构松弛; 紧接着作响应函数计算, 得到了关于原子位移、均衡电场和应变扰动的占有态波函数的第一阶微分; 然后用第一阶微分计算所需要的第二阶微分响应函数张量. 为了清楚的显示能带结构, 选择了3个高对称性方向进行计算. 为了准确地完成布里渊区积分, 本次计算使用了8个特殊的 $k$ 点. 动力学矩阵以  $8 \times 8 \times 8$   $q$ 点网格计算, 为得到全声子谱曲线使用了傅里叶插入法.

## 2 结果和讨论

### 2.1 电子性质

在本文计算中, 取 B ( $2s^2 2p^1$ ), Al ( $3s^2 3p^1$ ), Ga ( $4s^2 4p^1$ )和 N ( $2s^2 2p^3$ )壳层作为价带电子. 通过关于单胞体积的总能量最小化可得到平衡晶格常数, 为计算平衡晶格常数, 首先对 Monkhorst 和 Pack (MP)格子和截断能作了收敛测试, 通过计算, 它们分别为  $8 \times 8 \times 8$  MP 和 1224 eV. 表 1 列出了本次计算的晶格常数和其他文献的试验和理论值.

表 1 计算的晶格常数  $a$  和基于理论格子常数得到体模量  $B$  和带隙  $E_g$

| III-N | LDA 计算       | $a/\text{\AA}$ | $B/\text{Pa}$ | $E_g/\text{eV}$ |
|-------|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| BN    | 本文结果         | 3.57           | 382           | 4.61            |
|       | 文献[10]       | 3.57           |               | 4.40            |
|       | 文献[11]       | 3.58           | 380           |                 |
| AlN   | 本文结果         | 4.38           | 201           | 4.30            |
|       | 文献[12] (实验值) | 4.38           |               |                 |
|       | 文献[13]       | 4.31           | 206           | 4.75            |
|       | 文献[11]       | 4.32           |               | 4.74            |
|       | 文献[14]       | 4.34           | 207           | 4.35            |
| GaN   | 本文结果         | 4.47           | 188           | 2.04            |
|       | 文献[15] (实验值) | 4.50           | 190           |                 |
|       | 文献[13]       | 4.51           | 191           | 1.60            |
|       | 文献[14]       | 4.46           | 187           | 1.89            |

对于闪锌矿结构BN, AlN和GaN, B, Al, Ga和N按面心立方结构排布, M (M代表B, Al和Ga) 位于(0, 0, 0)和N位于(1/4, 1/4, 1/4). 基于理论格子常数在局域密度近似下的能带结构显示在图 1 中. 在表 1 中列出了基于本次计算的晶格常数所计算的能带隙 $E_g$ , 基态体模量 $B$ , 同时把其他的理论和实验值 $E_g$ 和 $B$ 列于表中便于比较. 从计算的结果看, 从BN, AlN到GaN, 带隙和体模量均有一减小的趋势. BN和AlN属于间接带隙半导体( $\Gamma_v-\Gamma_c$ ), 而GaN属于直接带隙半导体( $\Gamma_v-\Gamma_c$ ). 与准粒子能带结构比较(从参考文献[16, 17]知, 对闪锌矿结构BN, AlN和GaN,  $E_g$ 分别为 6.3, 4.9 和 3.5 eV), 基于密度泛函理论下的局域密度近似一般会低估带隙, 这种低估应归因于交换关联势内缺失不连续性<sup>[18]</sup>和局域密度近似本身的自相互作用误差<sup>[19]</sup>, 许多情况下可以用准粒子近似下的带隙取代局域密度近似下的带隙, 或者简单的把计算的理论导带值向上移动以与实验值相符.

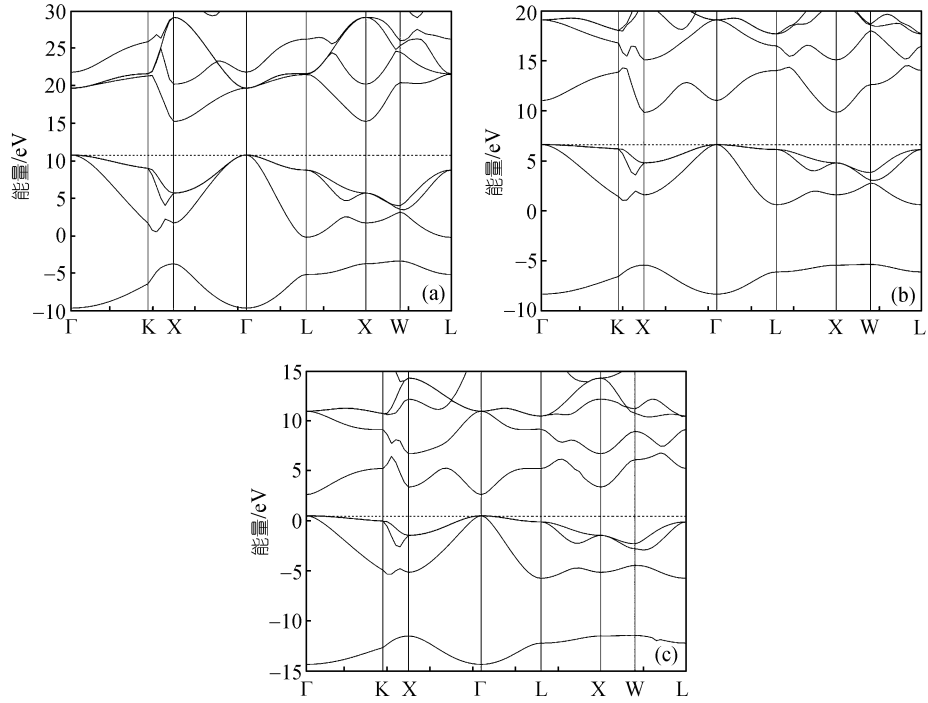


图 1 闪锌矿结构 BN (a), AlN (b)和 GaN (c)在局域密度近似下的能带结构  
晶格常数取本次计算的理论平衡格子参数, 点线代表费米能级

## 2.2 介电性质

通过对极化半导体BN, AlN和GaN的动力学性质的研究, 引起了对它们的宏观介电张量  $\epsilon_\infty$  和玻恩有效电荷张量  $Z^B$  的兴趣. 与非极性元素半导体相比, 极性材料内原子的位移会产生偶极子, 这种偶极子提高了在实空间的原子力常数和极限  $q \rightarrow 0$  条件下动力学矩阵的非解析行为. 介电常数主要受电子和声子两个方面的影响, 电子对介电常数的贡献可写为<sup>[20]</sup>

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{\Omega_0} 2E_{\text{el}}^{\epsilon_\alpha \epsilon_\beta}, \quad (1)$$

这里  $E_{\text{el}}^{\epsilon_\alpha \epsilon_\beta}$  为总的电子能量关于沿  $\alpha$  和  $\beta$  方向扰动电场的二阶微分,  $\Omega_0$  为单胞体积, 对其他变量, 参看文献[20].

声子对介电常数的贡献在  $\omega \rightarrow 0$  下变得额外重要,

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_{\alpha\beta}^\infty + \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{kk'} \sum_{\alpha'\beta''} Z_{k,\alpha\alpha'}^* [\tilde{C}(q=0) - M\omega^2]^{-1}_{k\alpha',k'\beta''} Z_{k',\beta\beta'}^*, \quad (2)$$

这里  $M$  为单胞的质量,  $\tilde{C}$  为原子力常数矩阵的傅里叶变换.

玻恩有效电荷定义为在外场作用下给定原子上力的变分:

$$Z_{k,\beta\alpha}^B = \Omega_0 \frac{\partial P_{\text{mac},\beta}}{\partial \tau_{k,\alpha}(q=0)} = \frac{\partial F_{k,\alpha}}{\partial \varepsilon_\beta}, \quad (3)$$

这里  $P_{\text{mac},\beta}$  为屏蔽电场诱导下的宏观电极化,  $\tau_{k,\alpha}$  为第  $k$  个原子沿  $\alpha$  方向的位移. 为了准确地计算玻恩有效电荷和介电常数, 我们用了两个求和规则监视本次计算结果的质量. 第一个为声学规则: 区域中心的动力学矩阵应满足固体的均匀平移,

$$\sum_{k'} \tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}(q=0) = 0, \quad (4)$$

第二个求和规则保证电荷中性完全满足, 对每一个方向  $\alpha$  和  $\beta$  一定有:

$$\sum_k Z_{k,\alpha\beta}^* = 0. \quad (5)$$

通过以上求和规则, 我们可以判断本次计算关于一些数值参数是否很好的收敛, 如平面波数, 布里渊区的取样和交换关联网格点数. 对闪锌矿结构, 玻恩有效电荷张量呈各向同性:  $Z_{\alpha\beta}^B(k) = Z^B(k)\delta_{\alpha\beta}$ . 声学规则要求玻恩有效电荷张量仅有一个独立的成分, 阳离子和阴离子的有效电荷相等并具有相反的符号:  $Z^B(\text{III}) = -Z^B(\text{V})$ .

在表 2 中列出了本次计算的介电张量  $\varepsilon_\infty$  和有效电荷  $Z^B$  以及其他文献的理论和实验值, 总的来说, 本次计算值与其他的理论值比较好的一致, 然而, 与实验值相比有比较大的差异, 这主要是在本次计算中所采用的 Troullier 和 Martins 赝势与内核电子的缺失有关.

表 2 计算的宏观介电张量  $\varepsilon_\infty$  和玻恩有效电荷  $Z^B$  以及其他的理论和实验值

| III-N | LDA 计算      | $\varepsilon_\infty$ | $Z^B$ |
|-------|-------------|----------------------|-------|
| BN    | 本文结果        | 4.49                 | 1.87  |
|       | 文献[21](实验值) | 4.46                 |       |
|       | 文献[22]      | 4.54                 | 1.93  |
| AlN   | 文献[23]      | 4.51                 | 1.92  |
|       | 本文结果        | 4.52                 | 2.52  |
|       | 文献[24](实验值) | 4.68                 |       |
| GaN   | 文献[23]      | 4.50                 | 2.54  |
|       | 文献[22]      | 4.46                 | 2.56  |
|       | 本文结果        | 5.43                 | 2.59  |
|       | 文献[23]      | 5.95                 | 2.68  |
|       | 文献[25]      | 5.41                 | 2.65  |

## 2.3 实空间原子力常数

在非极性材料中, 原子力常数定义为<sup>[26]</sup>

$$C_{ai,\beta j}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{ai}(\mathbf{R}) \partial u_{\beta j}(\mathbf{R}')} = C_{ai,\beta j}^{\text{ion}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + C_{ai,\beta j}^{\text{elec}}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'), \quad (6)$$

这里  $C^{\text{ion}}$  和  $C^{\text{elec}}$  分别为离子和电子对原子力常数的贡献(对其他变量, 参看文献[26]). 从(6)式中可以看出, 原子力常数提供了一个了解包含在动力学矩阵中所储存信息的便捷途径. 通过傅里叶方法分析倒格子空间的原子力常数矩阵很容易得到实空间原子力常数:

$$C_{ai,\beta j}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_q e^{iq\mathbf{R}} \tilde{C}_{ai,\beta j}(\mathbf{q}), \quad (7)$$

这里  $N$  为晶体内的单胞数. 一旦得到实空间力常数, 倒空间动力学矩阵就可通过布里渊区任何  $q$  点的逆傅里叶变换计算得到, 因此实空间力常数是一个在全布里渊区插入动力学矩阵的有力工具. 但由于闪锌矿结构 BN, AlN 到 GaN 属于极性半导体材料, 当一个原子从它的初始位置发生位移时, 便产生了一个偶极子. 由于偶极相互作用, 原子力常数与非解析条件相联系<sup>[26]</sup>:

$$\tilde{C}_{ai,\beta j}^{\text{na}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\sum_{\gamma} Z_{i,\gamma\alpha}^* q_{\gamma} \sum_{\nu} Z_{j,\nu\beta}^* q_{\nu}}{\sum_{\gamma,\nu} q_{\gamma} \epsilon_{\gamma,\nu}^{\infty} q_{\nu}}, \quad (8)$$

这里  $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$  为高频静止介电张量,  $Z_{i,\alpha\beta}^*$  为玻恩有效电荷张量. (8) 式显示了为处理动力学矩阵的非解析部分所需要的信息是被包含在系统的宏观介电常数和玻恩有效电荷之中. 一旦非解析条件得到, 余下的解析部分可按非极性材料处理.

原子力常数可分解为静电的贡献和局域贡献, 静电作用属长程作用, 而局域贡献可能归因于共价结合. 在图 2 中显示了总的和局域原子力常数随原子间距离变化关系曲线. 动力学矩

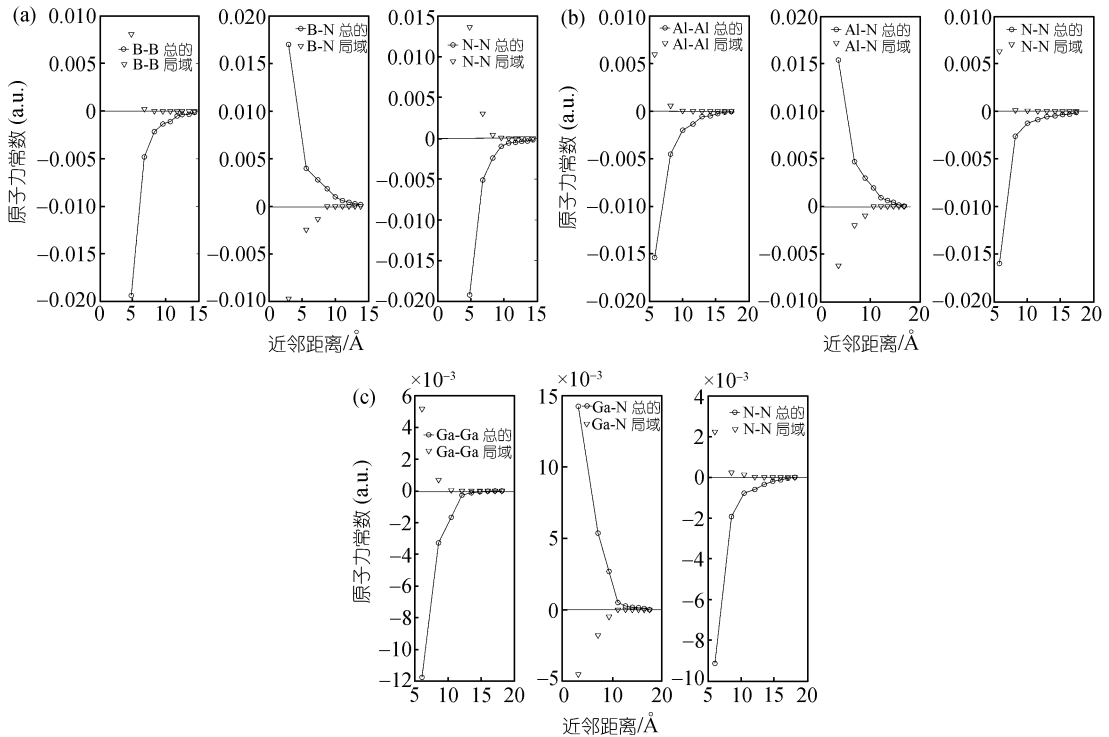


图 2 闪锌矿结构 BN (a), AlN (b) 和 GaN (c) 的原子力常数

在每幅图中, 从左到右分别为阳离子与阳离子、阳离子与阴离子、阴离子与阴离子之间随原子间距离变化的相互作用对原子力常数总的和局域贡献

阵按倒空间  $8 \times 8 \times 8$  面心立方格子计算. 傅里叶积分产生了达到第九近邻壳层的实空间原子力常数. 这个计算过程相当于计算一个面心立方超原胞的实空间原子力常数, 这个超原胞的线度是初基闪锌矿结构原胞的 4 倍, 因此这个超原胞包含了 128 个原子.

从图 2 可以看出, 阳离子与阳离子、阳离子与阴离子、阴离子与阴离子之间局域相互作用衰减快于它们之间总的相互作用的衰减. 在第四近邻各离子之间的局域相互作用就已趋于零, 但 GaN 各离子之间总的相互作用部分在第八近邻才趋于零, BN 和 AlN 的离子之间总的相互作用部分在第九近邻还没有达到零. 从 BN, AlN 到 GaN, 实空间原子力常数逐渐减小, 这主要是由于它们之间不同的键长和离子强度引起的.

## 2.4 振动性质

解密度泛函孔恩-沈九吕方程的单粒子波函数按平面波展开, 因为  $N$  核不拥有  $p$  态电子, 似  $p$  价电子被强烈的局域在核区域, 因此非局域  $N$  赝势的  $p$  成分在核区域相对较深, 为在计算中有好的收敛, 平面波展开就需要高的动能截断能, 在本次计算这些材料的动力学性质时, 使用了 1632 eV 截断能才达到好的收敛.

在图 3 中绘出了闪锌矿结构 BN, AlN 和 GaN 沿几个高对称性方向的声子谱. 随着阳离子质量的增加, 从 BN, AlN 到 GaN, 区域中心光学频率逐渐减小. 同样的, 随着阴离子与阳离子之间质量比率的减小, 从 BN, AlN 到 GaN 光学-声学带隙随之增加. 事实上, 对闪锌矿结构 BN 没有光学-声学带隙.

表 3 列出了本次计算的区域中心声子频率, 同时也列出了其他文献的理论和实验值. 就我们所知, 至今还没有就这些材料的用实验方法得到的全振动谱的报告, 仅有就这些材料的区域中心声子模的测量报告. 总的来说, 我们的计算值与其他的实验结果有比较好的一致, 但也

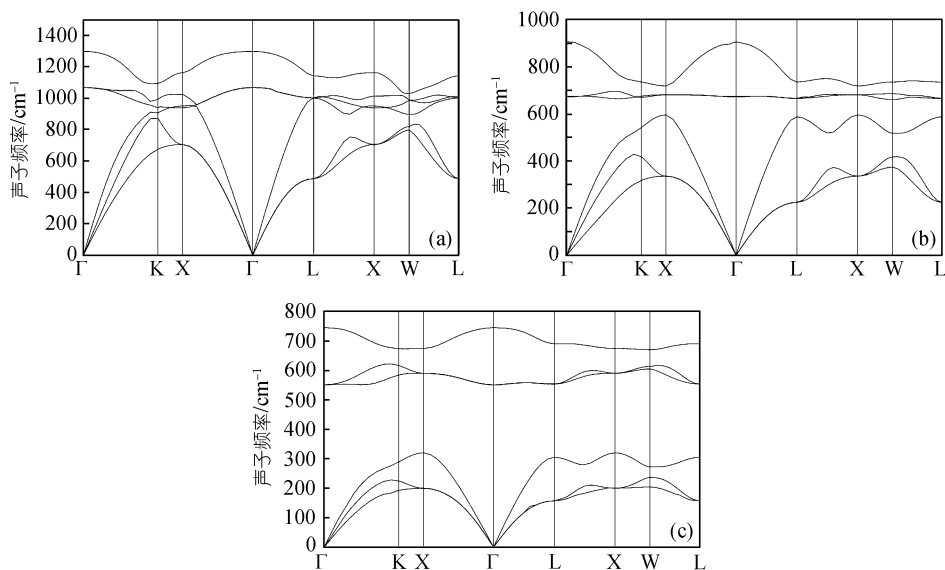


图 3 基于计算的理论格子参数, 闪锌矿结构 BN (a), AlN (b) 和 GaN (c) 的声子带结构

表 3 闪锌矿结构 BN, AlN 和 GaN 区域中心横光学声子频率(transverse optical)和纵光学声子频率(longitudinal optical) (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

| III-N | LDA 计算       | LO   | TO   |
|-------|--------------|------|------|
| BN    | 本文结果         | 1288 | 1062 |
|       | 文献[22]       | 1285 | 1040 |
|       | 文献[23]       | 130  | 1055 |
| AlN   | 本文结果         | 908  | 674  |
|       | 文献[27] (实验值) | 902  | 655  |
|       | 文献[22]       | 907  | 622  |
| GaN   | 文献[23]       | 905  | 665  |
|       | 本文结果         | 750  | 560  |
|       | 文献[25] (实验值) | 752  | 562  |
|       | 文献[23]       | 752  | 580  |

存在一些差异, 这些差异可能由两个方面引起的: 格子常数和所选取的赝势. 在一些系统里, 声子频率对格子参数十分敏感, 作为一个例子, 我们轻微的增加AlN的晶格常数到 4.39 Å进行重算, 在 $\Gamma$ 点的横光学声子频率和纵光学声子频率分别变为 658 和 903  $\text{cm}^{-1}$ , 这隐含着大的格子参数可能弥补由于局域密度近似所造成的声子频率上的误差. 第二个误差源与选择的赝势有关: Troullier-Martins赝势是相当软的, 因为半核电子没有被明确的处理, 而是把它冻结在离子核内, 为了定量的说明赝势对本次计算的影响, 我们采用Hartwigsen-Goedecker-Hutter赝势<sup>[28]</sup>重算声子谱, 这个赝势把Ca的 3d半核电子作为价电子处理. 采用这种赝势后, 所要求的收敛比采用Troullier-Martins赝势困难的多, 平面波动能截断能达到 2176 eV后总能和力才收敛, 采用这种赝势后, 横光学声子频率和纵光学声子频率分别变为 550 和 742  $\text{cm}^{-1}$ . 从以上结果可以看出, Hartwigsen-Goedecker-Hutter赝势会低估声子模.

### 3 结论

本文呈现了用密度函数扰动理论计算的闪锌矿结构 BN, AlN 和 GaN 的介电和格子动力学性质, 总的来说, 计算结果与其他的理论和实验值有比较好的一致. 原子力常数为在全布里渊区插入振动性质很有帮助. 由于被计算的这些材料具有不同的离子强度、核电荷和阳离子质量, 它们的介电和动力学性质存在差异. 随着阳离子质量的减小, 从 GaN, AlN 到 BN 它们的区域中心光学声子频率逐渐增加. 相似的, 随着阴离子与阳离子质量比率的增加, 光学-声学声子带隙随之减小. 通过分析, 计算的区域中心光学声子频率与实验值之间的差异主要是由两个方面引起的, 即格子参数和所选取的赝势.

### 参考文献

- 1 Siegle H, Kaczmarczyk G, Filippidis L, et al. Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN. Phys Rev B, 1997, 55: 7000—7004<sup>[DOI]</sup>
- 2 Tütüncü H M, Srivastava G P. Phonons in zinc-blende and wurtzite phases of GaN, AlN, and BN with the adiabatic bond-charge model. Phys Rev B, 2000, 62: 5028—5035<sup>[DOI]</sup>
- 3 Davydov V Y, Kitave Yu E, Goncharuk I N, et al. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN



- and AlN. Phys Rev B, 1998, 58: 12899—12907[DOI]
- 4 Hamann D R, Wu X F, Rade K M, et al. Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory. Phys Rev B, 2005, 71: 035117—035129[DOI]
  - 5 Shimada K, Sota T, Suzuki K. First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN. J Appl Phys, 1998, 84: 4951—4958[DOI]
  - 6 Parlinski K, Bechstedt F. *Ab initio* study of phonons in hexagonal GaN. Phys Rev B, 1999, 60: 15511—15514[DOI]
  - 7 Siegel A, Parlinski K, Wdowik U D. *Ab initio* calculation of structural phase transitions in AlN crystal. Phys Rev B, 2006, 74: 104116—104121[DOI]
  - 8 Miotto R, Ferraz A C, Srivastava G P. III-N(110) surface relaxation and its dependence on the chemical bonding. Solid State Commun, 2000, 115: 67—71[DOI]
  - 9 Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Phys Rev B, 1991, 43: 1993—2006[DOI]
  - 10 Vogel D, Krüger P, Pollmann J. Structural and electronic properties of group-III nitrides. Phys Rev B, 1996, 55: 12836—12839[DOI]
  - 11 Bechstedt F, Seino K, Hahn P H, et al. Quasiparticle bands and optical spectra of highly ionic crystals: AlN and NaCl. Phys Rev B, 2005, 72: 245114—245125[DOI]
  - 12 Petrov I, Mojab E, Powell R C, et al. Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction. Appl Phys Lett, 1992, 60: 2491—2493[DOI]
  - 13 Stampfl C, van de Walle C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. Phys Rev B, 1998, 59: 5521—5535[DOI]
  - 14 Wrigt A F, Nelson J S. Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN. Phys Rev B, 1995, 51: 7866—7869[DOI]
  - 15 Kim K, Lambrecht W R L, Segall B. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. Phys Rev B, 1996, 53: 16310—16326[DOI]
  - 16 Surh M P, Louie S G, Cohen M L. Quasiparticle energies for BN, BP, and BAs. Phys Rev B, 1991, 43: 9126—9132[DOI]
  - 17 Rubio A, Cokill J L, Cohen M L, et al. Quasiparticle band structure of AlN and GaN. Phys Rev B, 1993, 48: 11810—1816[DOI]
  - 18 Guadalupe M, Armenta M, Serrato A R, et al. *Ab initio* determination of the electronic structure of beryllium-, aluminum-, and magnesium-nitrides: A comparative study. Phys Rev B, 2000, 62: 4890—4898[DOI]
  - 19 Perdew J P, Levy M. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: Band gap and derivative discontinuities. Phys Rev Lett, 1983, 51: 1884—1887[DOI]
  - 20 Gonze X, Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. Phys Rev B, 1997, 55: 10355—10368[DOI]
  - 21 Ermets M I, Gauthier M, Polian A, et al. Optical properties of cubic boron nitride. Phys Rev B, 1995, 52: 8854—8863[DOI]
  - 22 Karch K, Bechstedt F. *Ab initio* lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces. Phys Rev B, 1997, 56: 7404—7414[DOI]
  - 23 Tütüncü H M, Bağcı S, Srivastava G P. Structural and dynamical properties of zinc-blende GaN, AlN, BN, and their (110) surfaces. Phys Rev B, 2005, 71: 195309—195318[DOI]
  - 24 Akasaki I, Hashimoto H. Infrared lattice vibration of vapour-grown AlN. Solid State Commun, 1967, 5: 851—856[DOI]
  - 25 Tabata A, Enderlein R, Leite J R, et al. Comparative Raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers. J Appl Phys, 1996, 79: 4137—4140[DOI]
  - 26 Giannozzi P, de Gironcoli S, Pavone P, et al. *Ab Initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors. Phys Rev B, 1990, 43: 7231—7242[DOI]
  - 27 Harima H, Lnoe T, Nakashima S. Raman studies on phonon modes in cubic AlGaIn alloy. Appl Phys Lett, 1998, 74: 191—193[DOI]
  - 28 Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. Phys Rev B, 1998, 58: 3641—3662[DOI]