文章编号: 1007 - 4252(2021)06 - 0006 - 549

AlN 光电性质的密度泛函两种计算方法的比较

张俊峰,孙再征,蔡根旺,孔腾飞,李亚平,胡 莎,樊志琴*
(河南工业大学 理学院,郑州 450001)

摘要: 基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)第一性原理平面波赝势方法,分别采用广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)与模守恒(norm-conserving)赝势配合、局域密度近似(Local-density approximation, LDA)与超软(Ultrasoft)赝势配合,对闪锌矿 AlN 与纤锌矿 AlN 电子结构和光学性质进行了计算与分析。对比了两种方法得出的两种结构 AlN 的晶格常数、带隙宽度、反射率、折射率以及吸收系数。结果表明:两种方法中 LDA 的带隙值误差小且更符合实验值;使用 GGA 计算的纤锌矿 AlN 的光学性质更接近实验值;而使用 LDA 计算的闪锌矿 AlN 的光学性质更接近实验值。

关键词: 第一性原理;氮化铝;密度泛函理论;CASTEP 软件;广义梯度近似;局域密度近似
中图分类号: TB43 **文献标志码:** A

Comparison of two calculation methods of density functional for photoelectric properties of AlN

ZHANG Jun-feng, SUN Zai-zheng, CAI Gen-wang, KONG Teng-fei, LI Ya-ping, HU Sha, FAN Zhi-qin*
(College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: With first-principles density functional theory (DFT) based on plane-wave pseudopotential method, we have calculated and analyzed the electronic structure and optical properties of wurtzite AlN and sphalerite AlN. In computational detail, generalized gradient approximation (GGA) works with Norm-conserving pseudopotential and local-density approximation (LDA) works with Ultrasoft pseudopotential, respectively. The lattice constant, band gap width, reflectance, refractive index and absorption coefficient of the two structures AlN obtained by the two methods are analyzed and compared. The comparison results show that LDA's band gap error of two methods is smaller and more consistent with the experimental values, and the calculated optical properties of wurtzite AlN show that GGA is closer to the experimental value, for the optical properties of sphalerite AlN, LDA is closer to the experimental value.

Key words: First principles; AlN; Density functional theory; CASTEP software; Generalized gradient approximation; Local density approximation

收稿日期: 2021-09-02; **修订日期:** 2021-11-02

作者简介: 张俊峰(1998-),男,河南省人,硕士研究生(E-mail: leo10zjf@163.com).
通信作者: 樊志琴,博士,教授(E-mail: lhdfzq@sina.com).

0 引言

纤锌矿 AlN 是一种宽禁带半导体材料[1]，是直接带隙化合物且带隙宽度为 6.2 eV[2]。在常温常压的环境下它的结构是稳定的六方纤锌矿结构[3]。纤锌矿 AlN 有很多优异的性能，比如：电子迁移率高、导热率高、耐高温、热膨胀系数小、纯度高、光传输特性好、无毒、表面声速高、化学性质稳定等。它可以做成电子器件、介质隔离、集成电路封装、绝缘材料和压电材料等，在场效应晶体管、太阳能电池、表面和体声波器件、固体深紫外照明和探测器件等方面都有很大的发展潜力[4]。AlN 还有一种在高温高压下形成的不稳定的闪锌矿结构，是一种间接带隙半导体材料，是制造紫光区域电子设备的最好材料，还能作为电子包装材料、光盘、光刻平板材料[5-7]等。因 AlN 的优异性能和其在器件开发上的广泛应用，需要对其结构、光学及电学性能进行深入的研究。研究方法有实验方法和计算方法，计算方法独立于实验，只需要很少的几个熟知的基本物理参数便可进行模拟计算，得到的理论计算结果和实验数据可以进行分析对比，对改进实验方案提供理论指导。

第一性原理已广泛应用于材料的计算研究。密度泛函理论(Density functional theory，DFT)是第一性原理中的重要方法，它是用密度函数来表示体系的电子与电子、电子与原子核间的相互作用。电子密度函数包括局域密度近似(Local-density approximation，LDA)[8]和广义梯度近似(Generalized gradient approximation，GGA)[9]。原子核与内部电子产生的势场通常用赝势来表示，有超软(Ultrasoft)和模守恒(norm-conserving)两种赝势。不同的计算方法得出的精度不一样，文献中常采用 GGA 与 Ultrasoft 相结合的方法来计算 AlN 的性质，本文分别用了 GGA(Perdew-Burke-Emzerhof，PBE)[10]与 norm-conserving 赝势配合、LDA(CA-PZ)与 Ultrasoft 赝势配合，来计算两种结构的 AlN 的电子结构和光学性质，并对结果进行比较。

1 计算方法和细节

1.1 计算方法

本文的计算是在 Material studio 软件的 CASTEP[11]模块里进行的，使用的是平面波赝势密度泛函理论。为了对比，交换关联函数分别用 GGA 和 LDA。GGA 在 PBE 模式下进行校正，将原子核和内部电子产生的库伦势能设置为 norm-conserving 赝势来进行描述。LDA 在 CA-PZ 模式下进行校正，将原子核和内部电子产生的库伦势能设置为 Ultrasoft 赝势来进行描述。

1.2 计算细节

为了更加准确地计算 AlN 的电子结构和光学性质的有关参数，首先找出 AlN 的截止能量(Energy cutoff)和 k-points。表 1 为纤锌矿 AlN 截止能量和总能的关系。

由表 1 可见，随着截止能量的增大，纤锌矿 AlN 的总能趋于平缓，因此选择 700 eV 截止能量。表 2 是在截止能量为 700 eV 的条件下验证各个 k-points 下的总能。

由表 2 可见，随着 k 点的增大，纤锌矿 AlN 的总能量逐渐趋于稳定，因此选择 k-points 为 9×9×6。对于闪锌矿 AlN，利用同样的方法，得到最恰当的参数：Energy cutoff 选择 700 eV，k-points 选择 10×10×10。在能带计算中，参与计算的价态电子有 N 的 $2s^2 2p^3$，Al 的 $3s^2 3p^1$。

表 1 纤锌矿 AlN 截止能量和总能

Table 1 Cutoff energy and total energy of wurtzite AlN

Energy cutoff/eV	Total energy/eV
400	-657.712
500	-659.708
700	-660.278
770	-660.281

表 2 k 点和总能

Table 2 k-points and total energy

k-points	Total energy/eV
1×1×1	-650.127
5×5×4	-660.241
7×7×4	-660.277
9×9×6	-660.278

2　计算结果与讨论

2.1　AlN 的电子结构

2.1.1 纤锌矿 AlN 的电子结构

表 3 为纤锌矿 AlN 的计算结果。从表 3 中看出，GGA 和 LDA 得出的晶格常数与实验值的误差分别为 1.2%和 1.4%，而晶格常数由 $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0}=0$ 求得，说明 LDA 和 GGA 给出的内能 U 相差不大；带隙的误差分别为 32.9%和 25.68%，LDA(CA-PZ) 的计算结果与实验值比较来说，更加切合实际，这是因为在描述局域价轨道平面波函数基组时，模守恒赝势较大，而平面波基底数关联着所需要计算的量和精确性，使得模守恒赝势在含有 2p，3d，4f 等局域价电子的第 I 族元素和过渡族金属中的应用受到了限制，很难构造出比全电子波函数更光滑的赝波函数，影响了自洽收敛密度，进而影响了计算结果。又因为超软赝势对截断能要求较低，所以接下来的计算用的都是 LDA(CA-PZ)，将原子核和内部电子产生的库伦势能设置为 Ultrasoft 赝势来进行描述。

表 3　纤锌矿 AlN 在不同近似方法下的晶格常数和带隙

Table 3 Lattice constant and band gap of wurtzite AlN under different approximate methods

Approximation	a=b/nm	c/nm	Band gap/eV
GGA	0.30750	0.49517	4.162
LDA	0.30687	0.49104	4.608
Experiment	0.3112	0.4982	6.200

图 1 为计算出的纤锌矿 AlN 的能带结构和能态密度图。从图中可以看出，纤锌矿 AlN 能带结构和能态密度一共有三部分：低能部分、价带顶部分和导带底部分，在价带顶和导带底之间是带隙。在高对称 G 点，价带顶和导带底 k 点相同，所以，纤锌矿 AlN 是直接带隙半导体。

图 2 为计算所得的纤锌矿 AlN 在 LDA 下的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)图，从 TDOS 和 PDOS 对能带的构成来进行分析，纤锌矿 AlN 的价带有两个部分，分别是-15.0～-12.0 eV 的低能部分和-6.0～0 eV 的价带顶部分；而导带的能量范围为 5.0～20.0 eV。

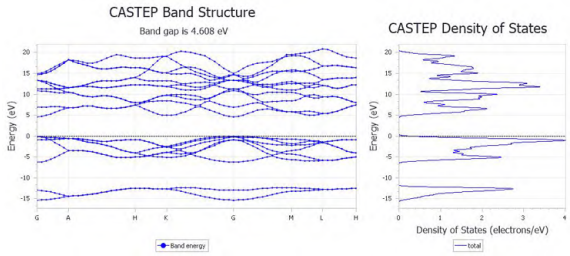

图 1　纤锌矿 AlN 的能带结构和总态密度

Fig. 1 Band structure and total density of states of wurtzite AlN

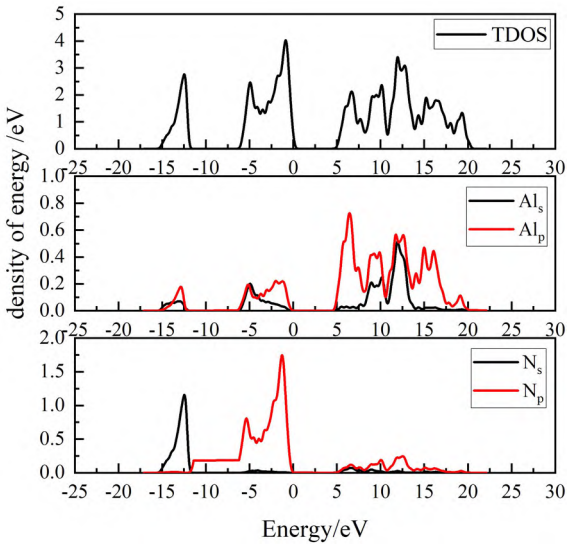

图 2　计算所得的纤锌矿 AlN 在 LDA 下的总态密度和分波态密度

Fig. 2 Calculated total density of state and fractional density of state of wurtzite AlN under LDA

通过图 2 的 TDOS 和 PDOS 对比可以看出，价带的低能部分态密度曲线是一尖锐的峰，峰的形状与 N2s 分波态密度曲线相似，大体可认为这部分价带是由 N2s 和少量 Al3s3p 态构成。价带顶部分是一个双峰结构，峰的形状与 N2p 分波态密度曲线相似，大体可认为这部分价带是由 N2p 和少量 Al3s3p 态构成。导带的低能部分主要由 Al3p 态贡献，还有少量 N2s2p；中间部分主要由 Al3s3p 态贡献，还有少量 N2p；高能部分主要由 Al3p 态贡献。由此看出，纤锌矿 AlN 的导带主要由 Al 的两个态贡献而成。

2.1.2 闪锌矿 AlN 的电子结构

闪锌矿 AlN 的计算结果如表 4 所示，从表 4 中可以算出，GGA 和 LDA 得出的晶格常数与实验值

对比的误差分别为 1.1%和 1.5%; 带隙的误差分别为 33.8%和 32.8%,LDA 的误差较小。

表 4 闪锌矿 AlN 在不同近似方法下的晶格常数和带隙

Table 4 Lattice constant and band gap ofsphalerite AlN under different approximations

Approximation	a=b=c/nm	Band gap/eV
GGA	0.4332	3.245
LDA	0.43150	3.291
Experiment	0.4380	4.9

图 3 为计算出的闪锌矿 AlN 的能带结构和能态密度图,从图中可以看出,闪锌矿 AlN 是间接带隙半导体。LDA(CA-ZP)计算所得带隙的结果为 3.291 eV,比真实值 4.9 eV [12] 偏低。

图 4 为闪锌矿 AlN 在 LDA 下的 TDOS 和 PDOS 图。用这种方法计算的结果比文献 [7] 中用 GGA 计算的结果的峰多,说明该方法更加精细。与纤锌矿 AlN 相比,各个能带构成成分大致相同,能量范围和各个组成成分的贡献大小稍有差别。闪锌矿 AlN 的价带由-15.0~-11.5 eV 的低能部分和-6.25~0.5 eV 的价带顶部分组成。在低能部分,态密度是一尖锐的峰,峰的位置处于-12 eV 附近,不难看出能态密度主要来自 N2s 态的贡献; 在价带顶部分是一个双峰结构,能量较低的能态密度主要来自 N2p 态的贡献,最接近价带顶的峰的能态密度主要来自 N2p 态和 Al3p 态的贡献。也就是说低能部分与纤锌矿 AlN 大致相同,区别在于价带顶部分; 而导带与纤锌矿 AlN 相比,能态密度曲线差别较大,导带中除导带最底部峰以外的部分,其能态密度主要来自 Al3s3p 态贡献,还有少量 N2p。

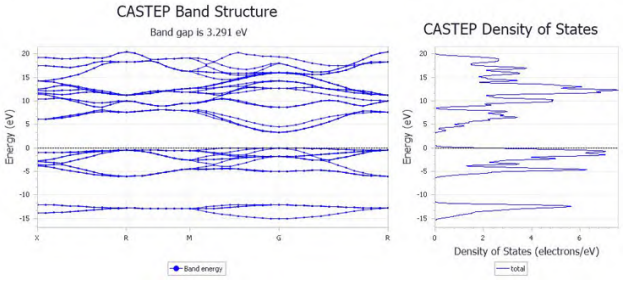

图 3 闪锌矿 AlN 的能带结构和态密度

Fig. 3 Band structure and state density of sphalerite AlN

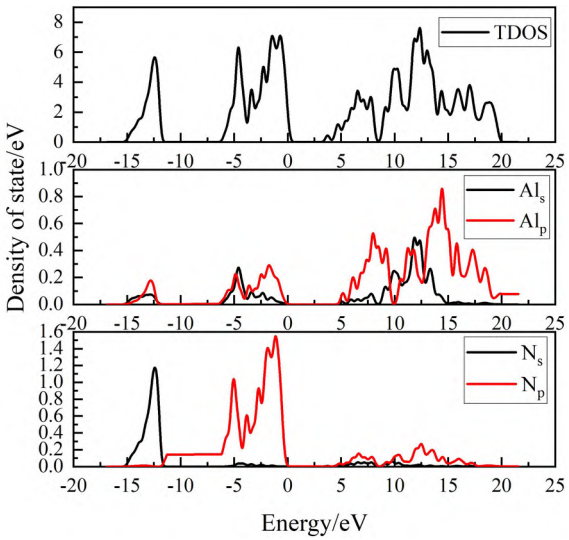

图 4 计算所得的闪锌矿 AlN 在 LDA 下的总态密度和分波态密度

Fig. 4 The calculated total and fractional density of states of sphalerite AlN under LDA

从上可知,运用 LDA(CA-ZP)计算所得带隙的结果为 4.608 eV,比真实值 6.2 eV [13] 偏低,但比 Miwa (E_g=4.09 eV) [14],Anderson (E_g=4.41 eV) [15] 等人的计算结果更为准确。从而得知,用这两种方法对能带计算都有一定的偏差。这主要是由于理论高估了价电子 N2s2p 与 Al3s3p 之间的排斥作用,价带宽度变大、带隙减小,但这并不影响 AlN 的电子结构的理论分析。

2.2 AlN 的光学性质

凭借对介电函数和吸收系数等参量的分析,获得 AlN 的电子结构、光谱信息和带间跃迁的微观过程,从而得到 AlN 的光学性质。

2.2.1 纤锌矿 AlN

由图 5 所示,GGA 和 LDA 近似下得到的复折射率虚部大致相等,实部峰值稍有差别。实部代表折射率,虚部代表吸收率。折射率的峰值出现在波长 100~300 nm 的范围; 在波长达到 500 nm 以上时,逐渐趋于稳定,稳定在 2.14 左右。从虚部可以看出: 纤锌矿 AlN 在波长为 95.66 nm 和 148.49 nm 处产生两个吸收峰,其中 GGA 近似下的峰较强。峰来自体系的直接跃迁阀,对应价带 N2P 态的电子向导带 Al3p 态的跃迁。GGA 近似下的直接跃迁阀小、跃迁率高,因此峰较强。很显然,这两个峰值与边吸收公

式1 240/带隙宽度得出的 269 nm(1 240/4.608) 有一定偏差,主要原因为: 电子跃迁吸收能量应考虑跃迁过程中的弛豫效应,而不是简单的两个能级差。

在如图 6 所示的反射率谱中,GGA 和 LDA 近似得到的反射率也是一致的,纤锌矿 AlN 反射率峰值出现在波长 50～160 nm 处; 在波长达到 500 nm 以上时基本上为一常数 0.131。

图 7 为纤锌矿 AlN 的吸收谱,为双峰结构,GGA 下的吸收峰位分别为 94 nm 和 143 nm,而 LDA 下的吸收峰位分别为 85 nm 和 137 nm。GGA 下更接近实验值 200 nm [16] 。

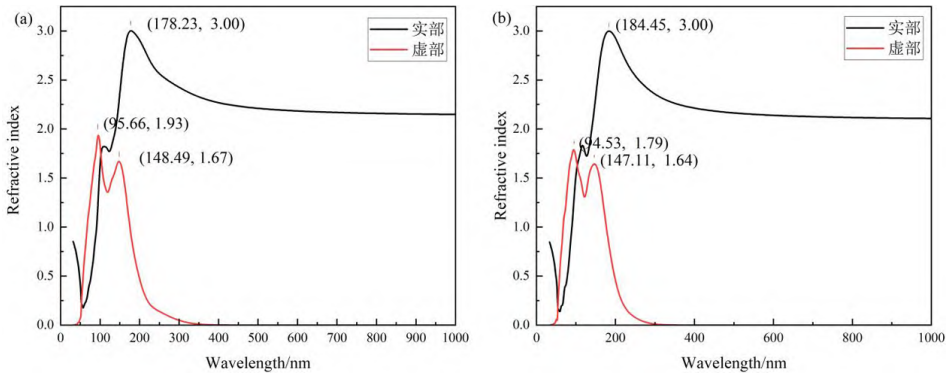

图 5　在(a) GGA 近似下和(b) LDA 近似下纤锌矿 AlN 的复折射率

Fig. 5 The complex refractive index of wurtzite AlN under (a) GGA approximation and (b) LDA approximation

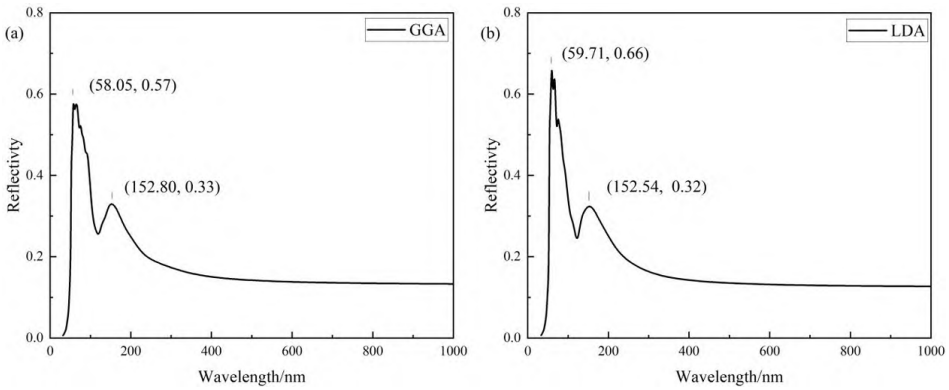

图 6　在(a) GGA 近似下和(b) LDA 近似下纤锌矿 AlN 的反射率

Fig. 6 Reflectance of wurtzite AlN under (a) GGA approximation and (b) LDA approximation

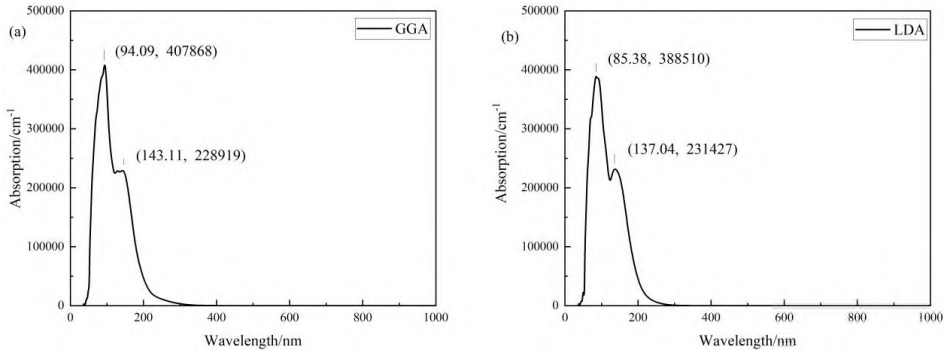

图 7　在(a) GGA 近似下和(b) LDA 近似下纤锌矿 AlN 的吸收谱

Fig. 7 Absorption spectra of wurtzite AlN at(a) GGA approximation and (b) LDA approximation

2.2.2 闪锌矿 AlN

由图 8 所示，GGA 和 LDA 近似得到的结果基本一致。闪锌矿 AlN 折射率的峰值出现在波长 120～300 nm 处；在波长达到 500 nm 以上时，逐渐趋于稳定，稳定在 2.16 左右。

在如图 9 所示的反射率谱中，GGA 和 LDA 近似得到的反射率也是一致的，闪锌矿 AlN 反射率峰值出现在波长 55～160 nm 处，在波长达到 500 nm 以上时基本上为常数 0.135。

图 10 为闪锌矿 AlN 的吸收谱，为双峰结构，GGA 下的吸收峰位分别为 94 nm 和 145 nm，而 LDA 下的吸收峰位分别为 92 nm 和 149 nm。LDA 下更接近实验值 165 nm。

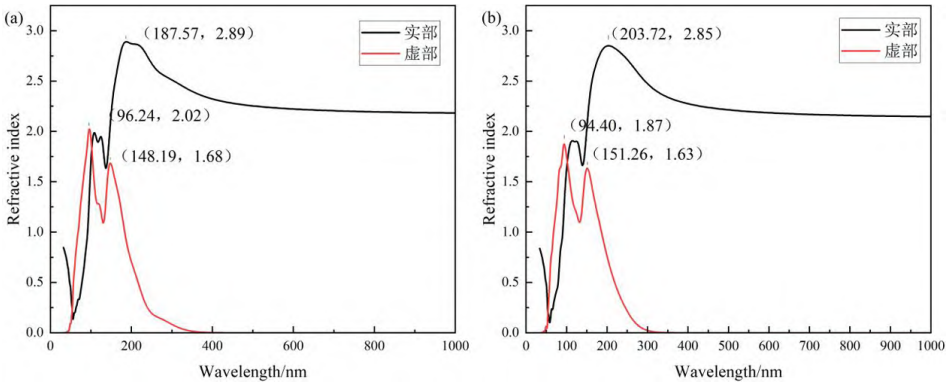

图 8 在(a) GGA 近似下和(b) LDA 近似下闪锌矿 AlN 的复折射率

Fig. 8 The complex refractive index of sphalerite AlN under(a) GGA approximation and (b) LDA approximation

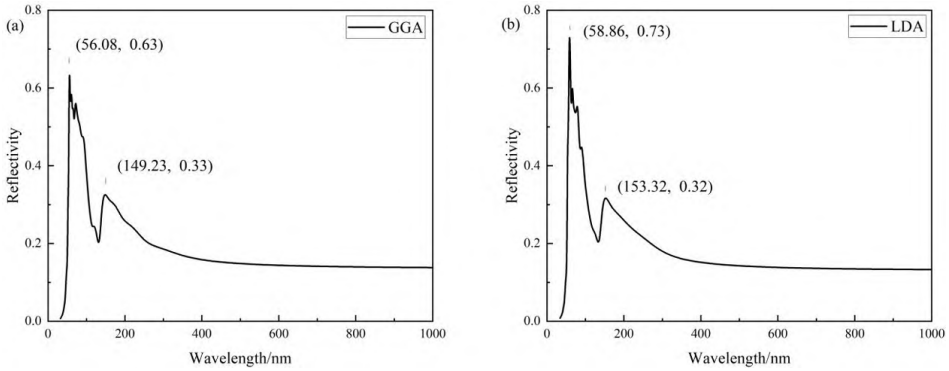

图 9 在(a) GGA 近似下和(b) LDA 近似下闪锌矿 AlN 的反射率

Fig. 9 Reflectance of sphalerite AlN under (a) GGA approximation and (b) LDA approximation

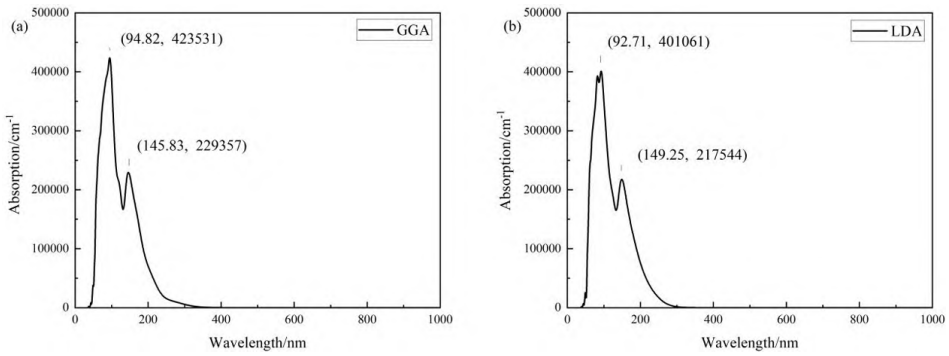

图 10 在(a) GGA 近似下和(b) LDA 近似下闪锌矿 AlN 的吸收谱

Fig. 10 Absorption spectra of sphalerite AlN under (a) GGA approximation and (b) LDA approximation

3　结论

本文以 AlN 为例运用 DFT 的两种计算方法计算了纤锌矿 AlN 和闪锌矿 AlN 的电子结构和光学性质。为了对比，交换关联函数 GGA 所用的赝势为 norm-conserving; LDA 所用的赝势为 Ultrasoft。

(1) 用 GGA 计算纤锌矿的晶格常数为 a=b=0.30750 nm、c=0.49517 nm; LDA 计算的晶格常数为 a=b=0.30687 nm、c=0.49104 nm，与实验值相比 GGA 误差较小。用 GGA 计算纤锌矿的带隙值为 4.162 eV，LDA 计算的为 4.608 eV。与实验值 6.200 eV相比较，LDA 的计算结果更加切合实际。

(2) 用 GGA 计算闪锌矿的晶格常数为 a=b=c=0.4332 nm，LDA 计算的晶格常数为 a=b=c=0.43150 nm，与实验值 0.4380 nm 相比 GGA 误差较小。用 GGA 计算闪锌矿的带隙值为 3.245 eV，LDA 计算的带隙值为 3.291 eV，与实验值 4.9 eV 相比，LDA 误差更小。

(3) 在计算纤锌矿的光学性质时，GGA 近似下的吸收峰位分别为 94 nm 和 143 nm，更接近实验值 200 nm。在计算闪锌矿的光学性质时，LDA 下的吸收峰位分别为 92 nm 和 149 nm。LDA 误差较小更接近实验值 165 nm。

参考文献:

[1] 李　娟，胡小波，姜守振等. BN 坩埚中的 AlN 单晶生长[J]. 人工晶体学报，2006，4(02)：435-436.

[2] 付丹扬，龚建超，雷　丹等. PVT 法 AlN 单晶生长技术研究进展及其面临挑战[J]. 人工晶体学报，2020，49(07)：1141-1156.

[3] 武红磊，郑瑞生，李萌萌等. 升华法制备 m 面非极性 AlN 单晶体的研究[J]. 人工晶体学报，2012，41(06)：1534-1537.

[4] 邓军权，毋志民，王爱玲等. Ag 掺杂 AlN 半导体光电性质的第一性原理研究[J]. 计算物理，2014，31(05)：617-624.

[5] 袁　娣，黄多辉，罗华锋. Be，C 双受主共掺杂实现 P 型 AlN 的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报，2016，33(01)：135-141.

[6] 袁　娣，罗华锋，黄多辉等. Zn，O 共掺杂实现 p 型 AlN 的第一性原理研究[J]. 物理学报，2011，60(07)：545-553.

[7] 郭永亮，焦照勇，马淑红等. 闪锌矿结构 AlN、AlP、AlAs 和 AlSb 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报，2013，30(04)：670-676.

[8] Perdew J P，Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical Review B，1992，45(23)：13244.

[9] Perdew J P，Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J]. Physical Review B，1981，23(10)：5048-5079.

[10] Perdew J P，Burke K，Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review B，1990，41(11)：7892.

[11] Segall M D，Lindan P J D，Probert M J，et al. First-principles simulation: Ideas，illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter，2002，14(11)：2717.

[12] Vurgaftman I，Meyer J R，Ram-Mohan L R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys[J]. Journal of Applied Physics，2001，89(11)：5815-5875.

[13] Taniysu Y，Kasu M，Makimoto T. Electrical conduction properties of n-type Si-doped AlN with high electron mobility ($>cm\ 1002\ V^{-1}s^{-1}$)[J]. Applied Physics Letters，2004，85(20)：4672-4674.

[14] Miwa K，Fukumoto A. First-principles calculation of the structural，electronic，and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride[J]. Physical Review B: Condensed Matter，1993，48(11)：7897-7902.

[15] Janotti A，Segev D，Van de Walle C G. Effects of cation d states on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide wide-band-gap semiconductors[J]. Physical Review B，2006，74(4)：045202.

[16] YamashitaH，Fukui K，Misawa S，et al. Optical properties of AlN epitaxial thin films in the vacuum ultraviolet region[J]. Journal of Applied Physics，1979，50(2)：896-898.