

國立彰化師範大學光電科技研究所

碩士論文

指導教授：郭艷光教授

以第一原理探討氮化鋁鎵銦能帶結構特性

First-Principles Investigation on Band Structure Properties of

AlGaInN

研究生：朱漢義 撰

中華民國九十四年六月

國立彰化師範大學光電科技研究所

碩士論文

研究生：朱漢義

以第一原理探討氮化鋁鎵銦能帶結構特性

First-Principles Investigation on Band Structure Properties of
AlGaInN

本論文業經審查及口試合格特此證明

論文考試委員會主席_____

委員：_____

指導教授：郭艷光博士_____

所 長：吳仲卿主任_____

中華民國九十四年六月

國立彰化師範大學

博碩士論文電子檔案上網授權書

(提供授權人裝釘於紙本論文審定頁之次頁用)

本授權書所授權之論文為授權人在 國立彰化師範 大學 光電科技 研究所
93 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文題目：以第一原理探討氮化鋁鎵銻能帶結構特性

指導教授：郭艷光 教授

茲 同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要), 授權本校圖書館及國家圖書館, 以電子檔上載網路等數位化方式, 提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文電子全文上載網路公開時間：

一、校內區域網路：

立刻公開 1 年後公開 2 年後公開 3 年後公開
 4 年後公開 5 年後公開 不公開

二、校外網際網路：

立刻公開 1 年後公開 2 年後公開 3 年後公開
 4 年後公開 5 年後公開 不公開

指導教授：郭艷光 教授

研究生(授權人)簽名：朱漢義

(請親筆正楷簽名)

學 號：91252005

中 華 民 國 94 年 06 月 27 日

誌 謝

我能順利的在研究所期間完成碩士論文，要感謝許多人的幫忙與支持，首先誠心的感謝郭艷光教授與劉柏挺教授在這三年來一直指導我、督促我，無論是課業上、研究上及待人處事上，兩位老師都有很多值得我學習的地方。與兩位老師三年來的相處，也從您們身上學到許多良好的習慣，尤其是兩位老師對處理事物的態度，更是我所要努力學習的目標。對於郭艷光教授與劉柏挺教授不吝惜的教導，我再次致上最誠心的感謝。

接著感謝我的家人，爸爸、媽媽、弟弟、弟妹及小姪女，在研究所求學中持續不斷地給我支持與勉勵，回到家有伴可以陪我運動讓我有充足的活力完成學業，特別感謝在我求學過程中的好友，冠均以及大學同學，由於彼此保持聯絡給予我精神上的支持，謝謝你們帶給我相當多愉快的回憶。

最要感謝在研究上一起努力的實驗室伙伴們：詒安學長及志康學長在我剛進入實驗室時，相當熱心的指導我，幫助我盡快熟悉環境及提早進入狀況，在研究上也協助我解決相當多問題。在此也感謝同學勝宏、正洋、孟倫及育驊，在課業上與研究上互相討論，彼此打氣一起順利的完成課業。再來感謝學弟妹，尚衛、秀芬、嫻琳、佩璇、俊榮、永政、柏君、志力、政鴻、銘偉、少甫、清白、紀孝，感謝大家在這段相處期間的幫助，從你們身上學到不少東西。

最後感謝在課業上教導過我的老師：陳美玲老師、黃滿芳老師、黃啟炎老師、石豫臺老師以及多位優秀的老師，感謝您們用心對我的教導，除了課業之外，更讓我對於未來人生規劃有了方向，以及感謝李明憲教授撥空教導我模擬軟體的操作。真誠的感謝在研究所期間曾經幫助過我的人，在此僅以此論文獻給你們。

目 錄

目錄	I
中文摘要	IV
英文摘要	V
圖表索引	VII
第一章 第一原理計算方法	1
1.1 前言	1
1.2 密度泛函理論	2
1.2.1 Hohenberg-Kohn 理論	2
1.2.2 Kohn-Sham 方法	5
1.2.3 侷域密度近似	7
1.2.4 Kohn-Sham 方程式	8
1.2.5 自洽場計算	10
1.3 能帶理論計算	12
1.3.1 能帶結構計算	12

1.3.2 虛位勢	15
1.4 CASTEP 模擬軟體簡介	18
參考文獻	24
第二章 Zinblende 氮化銦鎵結構特性之探討	29
2.1 Zinblende 氮化銦鎵晶格常數與能帶特性分析	29
2.1.1 前言	29
2.1.2 模擬結構與參數設定	31
2.1.3 模擬結果與分析	33
2.1.4 結論	41
2.2 Zinblende 氮化銦鎵能帶間隙彎曲函數	42
2.2.1 前言	42
2.2.2 模擬結構與參數設定	43
2.2.3 模擬結果與分析	44
2.2.4 結論	50
參考文獻	52
第三章 Zinblende 氮化鋁鎵結構特性之探討	60

3.1 前言	60
3.2 模擬結構與參數設定	62
3.3 模擬結果與分析	63
3.4 結論	74
參考文獻	75
第四章 結論	79
附錄一 已發表之相關論文	81

中文摘要

首先第一章介紹第一原理所根據的密度泛函理論，利用 Bloch 定理處理週期性固態晶格波函數問題，將原本無限多個單電子的週期性晶格簡化為只要考慮單位晶格電子的計算。至於波函數簡化則是利用無限平面波基底來展開，其中將貢獻較小的高動能項省略，只留下重要的低動能項，利用虛位勢的觀念來取代原子真實的庫侖位能，這樣我們就不必去處理內層電子效應，只要處理價電子的部份。然而多電子間交換相干能，則利用侷域密度近似方式，如此一來將可以明顯的減少計算量。本文以 CASTEP 模擬計算固態電子結構，針對影響計算代價的因素做探討，包含模型大小的選擇、虛位勢的選擇、近似方法的選擇、截止動能的選擇及布里淵區積分時 k -point 數目的選擇。

在第二章中，我使用 CASTEP 模擬軟體計算 zincblende InGaN 之晶格常數與能帶間隙值，由幾何結構最佳化方法探討晶格常數偏離線性的現象，對能帶間隙與能帶間隙彎曲參數所造成的影響，更進而分析 zincblende InGaN 隨著銦濃度變化與能帶間隙彎曲參數的關係。

在第三章中，使用 CASTEP 模擬軟體計算 zincblende AlGaIn 之晶格常數與能帶間隙值，利用軌域密度分析隨著鋁濃度增加 zincblende AlGaIn 會由直接能隙逐漸轉變為間接能隙。使用幾何結構最佳化方法探討晶格常數偏離線性的現象對於材料特性轉換點的影響。最後在第四章中，我將對這篇論文模擬計算所得到的結果做回顧。

ABSTRACT

In chapter 1, I introduce the first-principles calculation based on density function theorem that may be used to deal with wave function with periodic lattice. The most important point is to treat a periodic cell possessing infinite electrons as single unit cell with finite electrons. The wave function can be expanded as a polynomial by using infinite plane wave basis. For saving the cost of calculation, the high-energy terms are neglected while the low-energy terms remain. For dealing with wave function inside the core region, pseudopotential is used to replace the coulomb potential energy of the real atoms. The effect caused by inner layer electrons is not taken into account. The effect caused by valence electrons is considered. To reduce the computation time, local density approximation is applied to deal with exchange-correlation energy between electronics. In this thesis, the solid electronic structure is calculated by using the CASTEP. Specifically, effects of model size, pseudopotential, cutoff energy and k -point of Brillouin zone are investigated.

In chapter 2, I use the CASTEP simulation software to calculate the lattice constant and band gap energy of zincblende InGaN. The results of the band gap energy and band gap bowing parameter obtained from minimized equilibrium energy method are compared with which obtained from experiment. Next, I analyze the relation between indium concentration and band gap bowing parameter of zincblende InGaN.

In chapter 3, I use the CASTEP simulation software to calculate the lattice constant and band gap energy of zincblende AlGaN. As aluminum composition increases, the band diagram of zincblende AlGaN changes from direct band gap to indirect band gap gradually. I use minimized equilibrium energy method to study the influence of lattice constant deviation on the crossover of band gap energy of zincblende AlGaN.

In the last chapter, the results obtained in this thesis are summarized.

圖表索引

圖1.1	自洽流程圖	11
圖1.2	虛位勢 虛波函數與全電子位勢 全電子波函數比較圖	16
圖1.3	Ultrasoft 虛位勢的虛波函數與真實位勢的波函數比較圖	21
圖2.1	立方晶系的 zincblende 結構圖	29
圖2.2	氮化鎵鎘的晶格常數對鎵濃度的關係圖	37
圖2.3	Zincblende $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 之能帶結構圖	38
圖2.4	(a)線性能帶間隙 ; (b)非線性能帶間隙對氮化鎵鎘的鎵濃度的關係圖	40
圖2.5	氮化鎵鎘的能帶間隙對鎵濃度的關係圖	46
圖2.6	能帶間隙彎曲函數做迴歸之氮化鎵鎘能帶間隙對鎵濃度的關係圖	47
圖2.7	氮化鎵鎘的能帶間隙彎曲函數對鎵濃度的關係圖	48
圖3.1	Zincblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 之能帶結構圖	61
圖3.2	Zincblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 之能帶結構圖	61
圖3.3	Zincblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 經由 CASTEP 計算之能帶結構圖	68
圖3.4	Zincblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 經由 CASTEP 計算之能帶結構圖	68
圖3.5	Zincblende AlN primitive unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度分佈 ; (b)在 X 點導電帶最低點的軌域密度分佈	69
圖3.6	Zincblende GaN primitive unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌	

	域密度分佈;(b)在 X 點導電帶最低點的軌域密度分佈	70
圖3.7	Zincblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ conventional unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度分佈 ; (b)在 Γ 點導電帶次低點的軌域密度分佈	71
圖3.8	Zincblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ conventional unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度分佈 ; (b)在 Γ 點導電帶次低點的軌域密度分佈	71
圖3.9	(a)線性能帶間隙 ; (b)非線性能帶間隙對氮化鋁鎵的鋁濃度的關係圖	73
表2.1	氮化銦及氮化鎵在不同截止動能下所得 Γ 點的上價電帶厚度	34
表2.2	不同計算方法所得之氮化銦及氮化鎵的晶格常數值	35
表2.3	Zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a_0	36
表2.4	Zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同銦濃度下 Γ 點之上價電帶厚度	39
表2.5	Zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同銦濃度下之能帶間隙	39
表2.6	氮化銦鎵的能帶間隙彎曲函數	49
表3.1	氮化鋁及氮化鎵在不同截止動能下所得晶格常數與總能	64
表3.2	不同計算方法所得之氮化鋁及氮化鎵的晶格常數值	65
表3.3	Zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a_0	66
表3.4	Zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同鋁濃度下的能帶間隙值	72

第一章 第一原理計算方法

1.1 前言

利用電腦模擬來進行三五族氮化物半導體材料設計，第一原理計算方法所根據的是電子密度泛函理論，不會受到實驗條件的影響，並且不做太多假設，從最原始、最基礎的物理定律對材料作物理特性探討，如此將可減少研究的變因。但對於計算量及精確度有一定的限制很難求得解析解，因此必須在精確度足夠的物理定律之下進行電腦模擬。我們知道物質是由原子所構成，以致目前電腦模擬的材料設計趨勢皆著重於微觀的尺度，為了能正確描述電子行為以及其所決定的機械、傳輸、光學和電磁學等性質，需要使用量子力學的觀念。第一原理計算方法是不借助實驗結果，可用來計算對稱性高的多原子物理系統，探討原子間的作用力以及材料所表現的物理特性。

本文將使用 CASTEP(Cambridge Series Total Energy Package)計算工具程式，這套程式是由劍橋大學卡文迪西實驗室所建立出來的，使用量子力學程式，其為第一原理平面波虛位勢總能計算，包含了量子力學和分子動力學。他們利用固態物理的 Bloch 定理處理週期性固態晶格波函數問題，將原本無限多個單電子的週期性晶格簡化為只要考慮單位晶格電子的計算。至於波函數簡化則是利用無限平面波基底來展開，其中將貢獻較小的高動能項省略，只留下重要的低動能項，利

用虛位勢的觀念來取代原子真實的庫侖位能，這樣我們就不必去處理內層電子效應，只要處理價電子的部份。然而多電子間的交換相干能，則利用侷域密度近似方式，如此一來將可以明顯的減少計算量，相對的更容易模擬微觀尺度，也有能力預測其材料特性。

1.2 密度泛函理論

隨著量子力學的建立，在處理單電子系統的問題時，理論上已經可以得到相當準確的結論，但對於多電子系統而言，是很難用薛丁格方程來處理，因為電子與電子之間是有交互作用存在，所以求解多電子系統的波函數是相當困難的。但在真實世界中，幾乎所有的物理性質探討都離不開多電子系統問題，然而密度泛函理論(Density Function Theory, DFT)是可以解決多電子系統波函數間複雜之交互作用問題的一種方法。

1.2.1 Hohenberg-Kohn 理論

可以將一個與時間無關的穩定態單一粒子薛丁格方程式的本徵值問題由哈密爾頓 H 及波函數 $\Psi(r)$ 表示為式(1)而 H 可表示為式(2)：

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad , \quad (1)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad , \quad (2)$$

雙電子系統的薛丁格方程式可表示為式(3)：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(r_1, r_2) \right] \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2) \quad , \quad (3)$$

在式(3)中 $V(r_1, r_2)$ 裏的 r_1 、 r_2 是無法分離變數的，所以像這樣簡單的雙電子薛丁格方程式就已經沒有解析解了，而我們所要處理的問題卻都是大量數目的電子。

從量子力學的觀點得知，我們只要知道總波函數就可以決定系統的總能量，如式(4)：

$$E[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)] \quad , \quad (4)$$

而 Hohenberg 及 Kohn [1] 對多電子系統基態提出兩個重要的觀念，就是所謂的 Hohenberg-Kohn 理論，兩個主要陳述，如下：

首先，可將基態的總能 $E_{G.S.}$ 寫成是電荷密度的泛函，因此將簡化為式(5)所示，使得計算過程的自由度大大的減少。

$$E_{G.S.}[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)] \rightarrow E_{G.S.}[\rho(r)] \quad , \quad (5)$$

其次，如果代入的並不是基態電荷密度 $\rho_{G.S.}(r)$ ，則基態的總能可表示為式(6)：

$$E_{G.S.}[\rho(r)] \geq E_{G.S.}[\rho_{G.S.}(r)] \quad , \quad (6)$$

基態電荷密度 $\rho_{G.S.}(r)$ 經由變分法可求出系統基態總能 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 最小值

由 Hohenberg-Kohn 理論提出的兩個觀點得知，如果我們想得到總能，就必須利用方法猜測 $\rho(r)$ 並代入 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 求值，一直嘗試代入不同的值，直到產生最低的能量為止，如此我們就可以確定該能量是基態

的總能，該電荷分佈也可保證是基態的電荷密度分佈。

對於非簡併的基態波函數 $\Psi_{G.S.}(r)$ ，當基態電荷密度決定時，則其所對應到的外加位勢(External potential)也唯一決定，其證明可由歸謬法論證如下：

當一多電子系統的外加位勢為 $V_{ext}(r)$ ，則其哈密爾頓 H 可由式(7)表示：

$$H = H_0 + H_i + H_{ext} \quad , \quad (7)$$

其中 H_0 為動能項， H_i 為庫侖交互作用項， H_{ext} 為外加勢能項。假設其基態波函數 $\Psi_{G.S.}(r)$ 為非簡併態，若兩個不同外加位勢 $V_{ext}(r)$ 、 $V'_{ext}(r)$ ，對應到同一個電荷密度分佈 $\rho(r)$ ，表示為式(8)、式(9)：

$$H\Psi = E\Psi \quad ; \quad H = H_0 + H_i + V \quad , \quad (8)$$

$$H'\Psi' = E'\Psi' \quad ; \quad H' = H_0 + H_i + V' = H - V + V' \quad , \quad (9)$$

若 $V \neq V' + const.$ ，則 $\Psi \neq \Psi'$ 。其中 E 和 E' 分別為 H 與 H' 之基態能量。

根據變分法，可將關係式寫成式(10)、式(11)：

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H_0 + H_i + V | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H' - V' + V | \Psi' \rangle = E' - \int dr \rho(r)(V' - V) \quad , \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{同理可得 } E' < E + \int dr \rho(r)(V' - V) \quad , \quad (11)$$

將式(10)、式(11)相加得到式(12)：

$$E' + E < E' + E \quad (\text{矛盾}) \quad , \quad (12)$$

所以兩個不相同的外加位勢，並不會對應到同一基態電荷密度 $\rho(r)$ ，除

非 $V-V' = const.$, 因此外加位勢可由電荷密度 $\rho(r)$ 唯一決定。

到此雖然只能求得基態的總能及電荷分佈，但卻已經可以預測相當多的物理特性，例如，分子的鍵長，振動頻率，固體的晶胞邊長、彈性係數張量，甚至是化學鍵的斷裂或是生成，這些對電子而言都是基態的性質。因此，能預測系統的基態對了解材料特性來說是非常重要的。

然而 Hohenberg-Kohn 理論並未對於其內容提出明確的形式或公式，只是證明了 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 的存在，所以我們也只能寫下 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 的近似，再將近似的基態總能分為動能與位能兩部份，如式(13)：

$$E_{G.S.}[\rho(r)] = T_{G.S.}[\rho(r)] + U_{G.S.}[\rho(r)] , \quad (13)$$

其中由總電荷密度 $\rho(r)$ 去得到位能 $U_{G.S.}[\rho(r)]$ 比較容易，從庫侖定律告訴我們只要知道電荷分佈就可知道空間中會建立怎樣的靜電位勢，但是同樣給定空間中的電荷分佈，卻無法經由物理定律精確的告訴我們基態的總動能 $T_{G.S.}[\rho(r)]$ ，所以導致它對於預測材料物性上仍有很大的改進空間。

1.2.2 Kohn-Sham 方法

若要描述一個多電子系統的基態總能泛函，原本可由式(14)三項泛函構成：

$$E[\rho] = T_m[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ext}[\rho] , \quad (14)$$

其中 $T_m[\rho]$ 是多電子的動能，表示為 $\Psi(r_1, r_2, \dots) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \right| \Psi(r_1, r_2, \dots)$

其密度泛函的形式是未知； $E_{ee}[\rho]$ 是電子對電子間交互作用能，表示為

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) \left| \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right| \Psi(r_1, r_2, \dots) \quad \text{故其密度泛函的形式也是未知；而}$$

至於 $E_{ext}[\rho]$ 則是外界施加之位勢對此粒子密度分佈所獲得之能量，表示為 $\int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r$ ，其中 $V_{ext}(r)$ 視問題不同而給定，故此項泛函之形式為已知。

但是 Kohn 與 Sham [2,3] 從密度泛函形式未知的兩個部份 $T_m[\rho]$ 與 $E_{ee}[\rho]$ 裏，針對物理學家已經知道有公式可描述的效應部份，抽離出各粒子在獨自運動時的總動能 $T_s[\rho]$ ，以及古典靜電分佈的庫侖位能 $E_H[\rho]$ ，至於 $T_m[\rho]$ 與 $E_{ee}[\rho]$ 剩下的部份，則合併在一起稱為交換相干能 $E_{xc}[\rho]$ 。因此可將原式改寫為式(15)：

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad , \quad (15)$$

如此一來，除了交換相干能 $E_{xc}[\rho]$ 之外，各泛函項就都有明確的公式可表示了，其中 $T_s[\rho]$ 的部份如式(16)：

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) d^3r \quad , \quad (16)$$

其中 $\rho(r)$ 為式(17)所示：

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad , \quad (17)$$

並必須滿足歸一化條件如式(18)：

$$N = \int \rho(r) dr = \sum_i \int \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) d^3r \quad , \quad (18)$$

這裡所寫的 $\Psi_i(r)$ 代表的是單獨粒子的波函數，而不是系統的總波函數 $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ ，Hohenberg-Kohn 理論引入電荷密度的觀念，放棄使用總波函數作自變數來使總能泛函簡化，但 Kohn-Sham 方法為了求得精確的動能，又把多電子的問題簡化為只有多個單電子系統的問題，而將電子與電子間的交互作用歸為交換相干能項，可減少由 Hohenberg-Kohn 理論所帶來的誤差。

1.2.3 侷域密度近似

在古典靜電位能 $E_H[\rho]$ 的部份則表示為式(19)：

$$E_H[\rho] = \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r' - r|} d^3r' d^3r = \int V_H(r)\rho(r) d^3r \quad , \quad (19)$$

其中 $V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} d^3r'$ ，稱為 Hartree energy，也就是靜電庫侖位勢。比較容易的是外加位勢影響下的位能，其電荷密度的泛函可表示為式

(20)：

$$E_{ext}[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \quad , \quad (20)$$

就算我們不知道交換相干能的公式，但仍然可以定義類似位勢的 $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ (Exchange-correlation energy per particle)，如式(21)：

$$E_{XC}[\rho] \equiv \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad , \quad (21)$$

在式(15)中 $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ 仍然是未知，Kohn-Sham 方法的第二個重要觀念，就是針對交換相干能效應加以近似，可表示為式(22)：

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] \sim \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \quad , \quad (22)$$

這代表著原本需要知道整個 $\rho(r)$ 函數分佈才知道空間中各點的 ε_{xc} 大小，而現在近似成只要給定位置 r_0 ，代入 $\rho(r)$ 可得到該位置的 ρ_0 ，也就可得到該位置的 ε_{XC}^{LDA} 值，所以， ε_{xc} 大小只跟那個位置的電荷密度大小有關，也可稱作是侷域密度近似(Local Density Approximation, LDA) [2,3]。

將原本未知的 $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ ，經由 Kohn-Sham 提出的均勻電子氣體模型，計算各種不同密度 ρ 之下的基態能量，因為均勻電子氣體基態電荷分佈是均勻的，故 ρ 是常數函數。可由此得到 $E[\rho]$ ，依照公式減去可由密度求得之 $T_s[\rho]$ 、 $E_H[\rho]$ 及 $E_{ext}[\rho]$ ，剩下的即是 $E_{xc}[\rho]$ 。這樣我們將可得到由不同的 ρ 所對應到的 $E_{xc}[\rho]$ ，在實際操作上可以整理為一對一的對應關係。如此，在總能泛函裏的每一項就都有明確的表示公式，接下來我們就可以利用不同的 $V_{ext}(r)$ 去猜測 $\rho(r)$ 進而求出系統的基態能量。

1.2.4 Kohn-Sham 方程式

現在我們要找出當 $\rho(r)$ 為何，會得到最小的能量即基態能量

$E_{G.S.}[\rho(r)]$ ，為了避免亂猜而遺漏掉，所以我們回想在數學上當我們要找平滑函數 $f(x)$ 最小時，會代入怎樣的 x 值，最方便的做法就是當函數斜率為零時會出現極值，在平滑的函數中我們會令其一階導數 $f'(x)$ 為零來求解 x 。

在這總能泛函找極小值的問題裏，一樣用斜率為零的方法求解，只是總能泛函求導數比一般函數求導數要複雜一點，但本質上原理是一樣的。泛函微分的公式可由變分學原理證明，在此我們用到的是最簡單的形式，將 $E[\rho(r)]$ 中的每一項對 $\Psi_i^*(r)$ 變分的結果如式(23)、(24)、(25)、(26)， $\Psi_i(r)$ 為複數函數，因此可將 $\Psi_i(r)$ 與 $\Psi_i^*(r)$ 視為兩個獨立函數。

$$\frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \Psi_i^*(r)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) \quad , \quad (23)$$

$$\frac{\partial E_H[\rho]}{\partial \Psi_i^*(r)} = V_H(r) \Psi_i(r) \quad , \quad (24)$$

$$\frac{\partial E_{ext}[\rho]}{\partial \Psi_i^*(r)} = V_{ext}(r) \Psi_i(r) \quad , \quad (25)$$

$$\frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \Psi_i^*(r)} = V_{XC}(r) \Psi_i(r) \quad , \quad (26)$$

另外波函數需滿足歸一化條件如式(18)，綜合各式可得 Kohn-Sham 方程式表示為式(27)：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad , \quad (27)$$

求解這微分方程式的本徵值，可得到各個 E_i 及 Ψ_i ，利用數值模擬求解

量子力學的問題中，使用有限個正交基底函數展開波函數 Ψ_i 。剛開始波函數 Ψ_i 尚未被求出，也就無法知道正確的 ρ ，在求解過程必須先猜一組 $\Psi_i^{(1)}$ 求出 $\rho^{(1)}$ ，解出 $\Psi_i^{(2)}$ 後再求出 $\rho^{(2)}$ ，直到當 $\rho^{(n)}$ 與 $\rho^{(n+1)}$ 的差異小於設定的條件為止，這稱為自洽場(Self Consistent Field, SCF)計算。

1.2.5 自洽場計算

由 1.2.3 節得知可由不同的 ρ 求出對應的 $E_{xc}[\rho]$ ，因此在多電子系統中，給定系統初始的電荷密度 $\rho_{in}(r)$ ，可算出各項的位勢，而求得有效位勢 $V_{eff}(r)$ ，代入 Kohn-Sham 方程式求解，可求出各個能階及對應的波函數，再算出新的電荷密度 $\rho_{out}(r)$ ，如果新的電荷密度與初始電荷密度不相同，則經由混合過程再產生一個新的電荷密度，重複運算過程，直到差異小於設定的條件為止，稱為 SCF 計算。詳細過程如下：

1. 給系統一個起始的電荷密度 $\rho_{in}(r)$ 。
2. 利用電荷密度計算出有效位勢 $V_{eff}(r)$ 。
3. 對布里淵區上各個 k 點進行 Kohn-Sham 方程式求解，得出對應能階 E_{nk} 與波函數 Ψ_{nk} 。
4. 求費米能階 E_F (Fermi energy)。
5. 從波函數求各 k 點的加權參數 ω_{nk} ，得出電荷密度為式(28)：

$$\rho_{out}(r) = \sum_{nk} \omega_{nk} |\Psi_{nk}|^2 \quad , \quad (28)$$

6. 判斷 $\rho_{in}(r)$ 與 $\rho_{out}(r)$ 是否滿足設定的收斂條件，若收斂則得出基態

電荷密度，如果不收斂則利用混合方法(Mixing scheme)如式 (29)，產生下一個起始電荷密度，重複運算過程，直到 $\rho_{in}(r)$ 與 $\rho_{out}(r)$ 的值滿足收斂條件。

$$\rho_{in}^{i+1}(r) = (1 - \alpha)\rho_{in}^i(r) + \alpha\rho_{out}^i(r) \quad , \quad (29)$$

自洽場的流程圖如圖 1.1 所示：

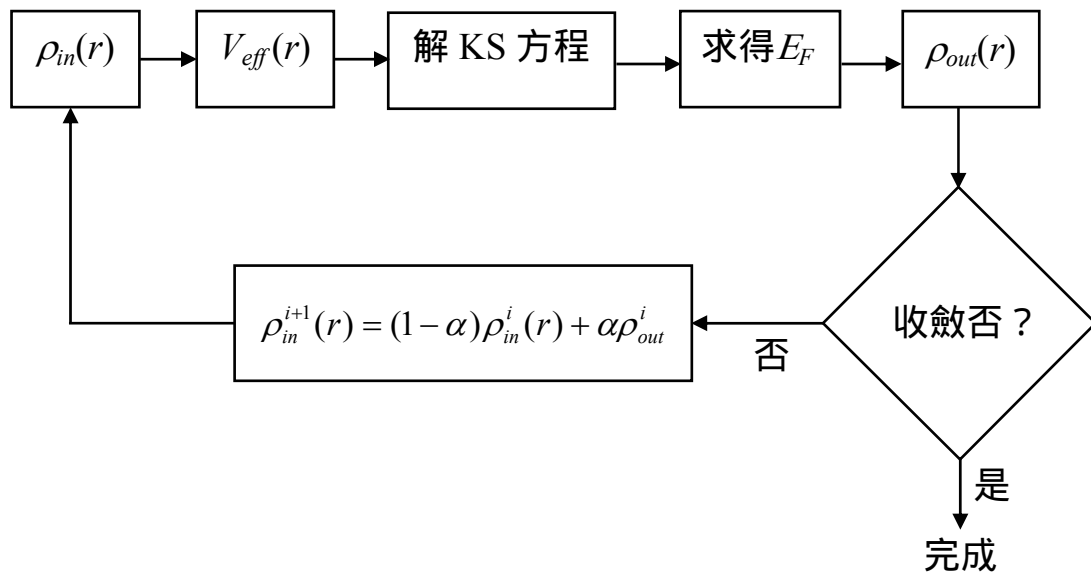


圖 1.1、自洽流程圖。

1.3 能帶理論計算

量子力學用波函數來描述粒子出現在空間中的機率分佈，其中量子態的本徵能量決定了粒子狀態或轉移。當在求解薛丁格方程式時，粒子的能量本徵值與粒子的波函數都是很重要的，如果要處理的粒子是在晶體之中，由於固態系統的晶格是週期性的排列，則波函數就必須考慮晶格週期性的行為，經由 Bloch 定理知道若位勢具有週期性時，則當其平移向量 R 時位勢不變，如式(30)：

$$V(r + R) = V(r) \quad , \quad (30)$$

原本薛丁格方程式的解一定滿足式(31)的形式：

$$\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r} \quad , \quad (31)$$

其中 k 代表不同的解， $u_k(r)$ 可表示為式(32)週期函數：

$$u_k(r + R) = u_k(r) \quad , \quad (32)$$

因此只要計算一個晶胞範圍內的原子與電子即可。這麼多 k 值是因為泡利不相容原理的關係，所有電子都不被允許具有一樣的量子態。

1.3.1 能帶結構(Band structure)計算

由 Bloch 定理得知 $\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r}$ ，將 $\Psi_k(r)$ 代入薛丁格方程式，求 $u_k(r)$ 及 $\Psi_k(r)$ 之能量本徵值 E_{nk} ，求解範圍已經簡化到只在一個單位晶胞之內。求解微分方程式型的本徵值問題，會有無限多組解，以能帶指標 n 來標示其本徵值與本徵函數為 $E_{n,k}$ 與 $u_{n,k}(r)$ 。

能帶是由同一能帶指標 n 及所有 k 值所構成的量子態的集合，每個態有自己的 $E_n(k)$ ，相近的 k 其 $E_n(k)$ 也相近，而 k 是分佈在布里淵區的三度空間中，則如果要作圖顯示 $E_n(k)$ 並不容易，習慣取一個 k 的維度與一個 E 的維度來畫出二維的能帶結構圖。研究相關領域的學者習慣的作法是選擇幾條具高對稱性的 k 點，將前後相連成一維之路徑，再作屏風式的展開，這樣將可在二維的圖中看到多個 k 路徑上的 $E_n(k)$ 圖，也就是能帶結構圖。

對半導體而言，最高佔據態到最低未佔據態之間的能量差稱為能帶間隙(Band gap energy)。光學性質涉及從佔據態到未佔據態的躍遷矩陣，其能帶間隙的大小對材料的光學性質有很大的影響。當電子離開所佔據的量子態而躍遷到不同 k 的態，這過程不只要遵守能量守恆，連動量守恆也要滿足，光子的動量轉移小，主要是激發時的垂直躍遷。由材料的能帶躍遷模式 k 不變垂直躍遷及 k 改變不垂直躍遷來分類所需要的最低能量代價，就是所謂的直接能隙與間接能隙材料之分別。

當計算能帶結構時，如果晶體或表面等本身就具有週期性的系統，在計算過程會比較方便，而對於非週期性的系統，則須採夠大的超晶胞(Supercell)使之分開，被模擬的獨立物件要能與其它 supercell 內的週期性影像隔的夠開，而不致於相互影響產生非物理的結果。這樣只需求解 supercell 波函數中的 $u_k(r)$ 部份，由傅立葉展開理論知道，週期性的系統須用傅立葉級數展開如式(33)：

$$u_k(r) = \sum_G c_{k,G} e^{iG \cdot r} \quad , \quad (33)$$

其中 $e^{iG \cdot r}$ 為平面波基底函數，展開波函數所需要的平面波基底函數數目，依照模擬計算所使用的虛位勢而不同，由於虛位勢的價電子波函數平滑程度不一致，所需基底數也不同。

布里淵區是由 k 點所構成，離原點最近的所有 k 點所圍成的區域恰好是原點在反空間中的 Winger-Seitz cell，也就是第一布里淵區。在 Winger-Seitz cell 所割出來的範圍裏，所有的點都離 cell 的中心點最近，若有某一個點離另一個 cell 的中心點更近，則其並定會被包含在另一個 cell 中。

若要求得正確的總電荷密度分佈，在求解薛丁格方程式時 $u_k(r)$ 中的 k 應該取越多越好，由於電荷密度是由波函數平方加總而來，每個 k 點都有貢獻。對於有 N 個晶胞的材料其總 k 點也是 N 個，而 N 是 10^{23} 次方的數量級。對於相鄰近的 k 點，其對應的能量本徵值與波函數也都很相近，因此可以採用 k 點取樣的技術，在 k 所定義的範圍內盡量均勻公平的取點，就能得到符合所希望之精確程度的電荷分佈與系統總能。一般學者常用的 Monkhorst-Pack k -point 取樣法[4,5]是一種均勻、等間隔取點，叫做 k 網格(k -mesh)。除了符合均勻公平的取點原則之外，有機會讓很多 k 點之間具有對稱性的關係，那麼它們之間的本徵能量與本徵函數就不用全部進行量子力學計算，因此更進一步減化計算量。

1.3.2 虛位勢

在材料的特性上價電子扮演相當重要的角色，包含了電荷轉移與鍵結，而內層電子比較不受到原子週遭環境的影響造成遮蔽現象，因此解波函數的時候，只要處理價電子的部份。將內層電子與原子核的效應合在一起考慮，可以節省計算時間，希望找到一個虛位勢 (Pseudopotential) [6,7]，它能夠表現出原子核及內層電子對價電子應有的作用。既然要模仿真正的原子核與內層電子所形成的位勢，則量子態的能階與電子雲的分佈是最重要的，量子態的能階決定了電子的去處，也就是電荷如何轉移，而電子雲的分佈表現了化學鍵的類型與強度。如果能正確獲得這兩點，假的離子就可以模仿真的離子。

如圖 1.2 所示，實線分別是代表真實位勢 Z/r 與包含全部價電子的波函數 Ψ_v ，取距原子中心 r_c 處為劃分點， r_c 之外波函數完全一樣，而對 r_c 之內的波函數加以改造。將震盪激烈的波函數以一變化緩慢的波函數取代，且必須是沒有節點的，如虛線 Ψ_{pseudo} 所示。少了劇烈的震盪對於展開波函數，就只要相對很少的平面波就能精確的描述整個波函數，而且沒有節點的波函數也代表沒有比它本徵值更低的量子態來與它正交。也就是說，不要求解內層電子。

取代的虛位勢必須滿足幾點要求，虛位勢求得的價電子能階與全電子計算的能階相同，在 r_c 之外虛波函數要與全電子計算的波函數完全一致，且 r_c 之內的總電量不能改變，用虛位勢計算該原子的激發態，其價電子之能階與全電子計算之結果須相仿。

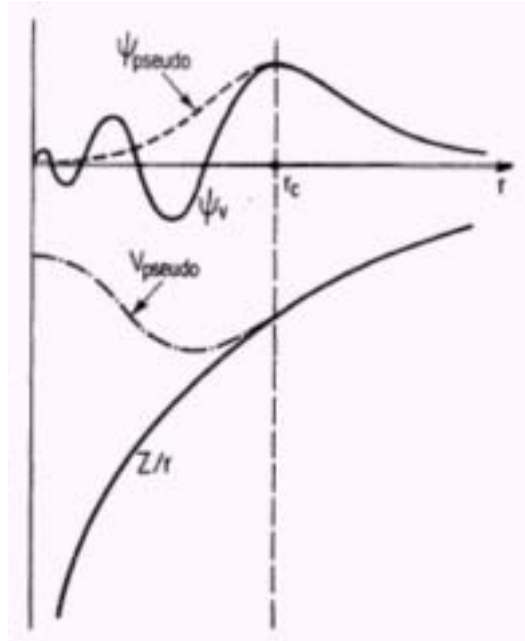


圖 1.2、虛位勢、虛波函數與全電子位勢、全電子波函數比較圖。

原子位勢具有球對稱性，可將薛丁格方程式做分離變數，原子軌域可寫成徑向波函數 $R_l(r)$ 與球諧函數 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 的乘積， l 為角量子數，其中徑向波函數 $\Phi_l(r) = rR_l(r)$ 及原子軌域的本徵值 E_l 可從式(34)求解：

$$\frac{d^2\Phi_l(r)}{dr^2} + 2\left[E_l - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\Phi_l(r) = 0 \quad , \quad (34)$$

當解出 E_l 與 $\Phi_l(r)$ 後，開始選定 r_c ，用 $\Phi_{l,ps}(r)$ 取代 $\Phi_l(r)$ ，希望虛位勢 $V_{l,ps}(r)$ 帶入式(28)能重現本徵值 E_l 及 $\Phi_l(r)$ ，也就是 $V_{l,ps}(r)$ 須滿足式(35)所示：

$$\frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} + 2\left[E_l - V_{l,ps}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\Phi_{l,ps}(r) = 0 \quad , \quad (35)$$

在式(29)中 $\Phi_{l,ps}(r)$ 已知，因此求解過程已經不是解微分方程式的問題，只須移項就可以求出 $V_{l,ps}(r)$ ，表示為式(36)：

$$V_{l,ps}(r) = \frac{1}{2\Phi_{l,ps}(r)} \left\{ \frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} + 2 \left[E_l - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_{l,ps}(r) \right\} , \quad (36)$$

因為等號右邊的量都是已知，將式(36)整理過後，虛位勢可以完全被定出為式(37)：

$$V_{l,ps}(r) = \frac{1}{2\Phi_{l,ps}(r)} \left[\frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} \right] + \left[E_l - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] , \quad (37)$$

計算電子能帶結構及總能量的方法大致可以分成以下幾種，不同的計算方法，就會對應不同波函數的取法。利用虛位勢(Pseudopotential)方法，也稱做電子數守恆虛位勢方法(Norm-conserving pseudopotential method) [6,7]。使用平面波虛位勢(Plane Wave Pseudopotential, PWPP) [8,9]方法，以平面波為波函數。應用 Andersen [10]之線性理論(Linear theory)的方法，將波函數展開成泰勒級數至一次項，如此只須針對波函數及波函數對能量微分的導式來求解，這兩個函數經過證明是線性獨立的，因此薛丁格方程式的一般解是由這兩個線性獨立函數的線性和，稱為線性的調適平面波(Linear Augmented Plane Wave, LAPW)方法 [11–13]，此方法以平面波為波函數。而對於線性原子球軌道(Linear Muffin-Tin Orbited, LMTO)方法[14–20]，使用原子球軌道為波函數，這種軌道波函數在原子球外是球面漢克爾函數(Spherical Hankel function)，為一指數函數可以簡化計算量。另外可將 LMTO 方法簡化為原子球近似法(Atomic Sphere Approximation, ASA) [21,22]，讓原子球

可以重疊，就不用處理原子球間較困難的區域。以目前電腦的計算能力，所有這些計算方法都能將電子的有效位勢算的很準，而這些方法的主要差異在於波函數的取法。

1.4 CASTEP 模擬軟體簡介

本文使用國科會高速電腦中心的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 模擬軟體來做理論的計算[23]，CASTEP 是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來解量子力學問題的程式。他們利用 Bloch 定理處理週期性固態晶格波函數問題，將原本無限多個單電子的週期性晶格簡化為只要考慮單位晶格電子的計算。至於波函數簡化則是利用無限平面波基底來展開，其中將貢獻較小的高動能項省略，只留下重要的低動能項，利用虛位勢的觀念來取代原子真實的庫侖位能，這樣我們就不必去處理內層電子效應，只要處理價電子的部份。對於多電子系統間的交換相干能，則由密度泛函理論為基礎，利用 LDA 或 GGA (Generalized Gradient Approximation) [24,25] 近似方法有效減少計算量，因此對於在原子尺度發生了變化而造成的物理或化學現象具有極佳的預測能力。

當在進行材料模擬計算時，最重要的就是第一步模型的選定和建構，必須指定要模擬計算的系統，如果系統內原子太多或 supercell 體積太大，則計算量會以平面波數的 3 次方增加，此時要考慮電腦的負

荷量和使用等待的時間。在足以表現出想要研究的物理量情況下，設計的模型所採用的超晶胞越少越好。在初步研究上最好先設計小結構作測試，如果要計算的是三元化合物以上，就要依考慮的濃度去適量增加晶胞的大小，模型選定操作中包含許多人為抉擇，為了增加計算的精確度，必須進行收斂性測試。

以 CASTEP 模擬計算 supercell 的固態電子結構，影響計算代價的因素包含 supercell 模型大小的選擇、虛位勢的選擇、近似方法的選擇、截止動能的選擇及布里淵區積分時 k -point 數目的選擇，而比較不需要更改的人為參數則有自洽場能量容忍度、幾何結構最佳化時原子上受力和晶胞受應力的容忍度。以下將針對影響計算代價的各種人為抉擇做介紹與分析。

Supercell 模型的大小是依使用者模擬計算所需的濃度間距決定，濃度間距小需要較大的 supercell 才能模擬計算所要的濃度成分，例如 $A_nB_{8-n}C_8$ supercell 的濃度間距為 0.125，則模型需取 16 顆原子大小的 supercell。但我們必須考量電腦的負荷量及使用等待的時間，當 supercell 模型的大小增加，計算時間會以平面波倍數的 3 次方增加。另外，不同濃度的 $A_nB_{8-n}C_8$ supercell，當 A 以及 B 原子的比率決定之後，CASTEP 軟體將會以隨機的排列方式排列 A 及 B 原子。接著取 $A_nB_{8-n}C_8$ supercell 之對稱結構 P1 作幾何結構最佳化的計算。幾何結構最佳化的計算使用 Density mixing scheme [26]及 Conjugate-Gradient (CG) [27]運算方法來得到原子在空間中排列之最小的能量本徵值。

在虛位勢的選項中，我們利用虛位勢的觀念來描述電子-離子間的交互作用，CASTEP 對於每個元素提供了多種虛位勢選項，norm-conserving 位勢的理論方法是受到肯定且經過驗證的，把價電子與內層電子及原子核的作用，看成是量子力學裏的散射問題。在虛位勢中要求改造後的波函數其 r_c 之內的總電荷量仍要等於未改造前 r_c 之內總電荷量的大小，虛位勢的精確度獲得大幅的提昇。我們知道在截止半徑 r_c 之外虛波函數要與全電子計算的波函數完全一致，且 r_c 之內的總電量不能改變，而這裡的虛位勢是比較硬的，也可說是較不平滑的，需要較高的截止能量。

Teter 使用未經過最佳化的 norm-conserving 虛位勢[28]，這是相當硬的虛位勢需要的截止能量較大。Lin 等人[29]和 Troullier-Martins [30] 都利用最佳化的方法設計軟的 norm-conserving 虛位勢，較平滑的波函數所需的平面波基底函數較少，可減少計算時間，但是在計算價電子軌域時所需的截止能量還是較高。由 Vanderbilt 所提出的超軟虛位勢 (Ultrasoft)不用考慮 norm-conserving 條件，可將原本即無節點的波函數改造得更平滑，如圖 1.3 所示[31]，實線代表真實位勢的波函數，虛線則代表 ultrasoft 虛位勢的虛波函數，如此可以讓我們使用很少的平面波基底展開。在 CASTEP 介面預設的位勢是 ultrasoft 虛位勢，可以改善 norm-conserving 虛位勢的效率，使得計算上可以用較少的平面波基底和較低的截止動能就可達到相同的準確度，提高了計算的效能。

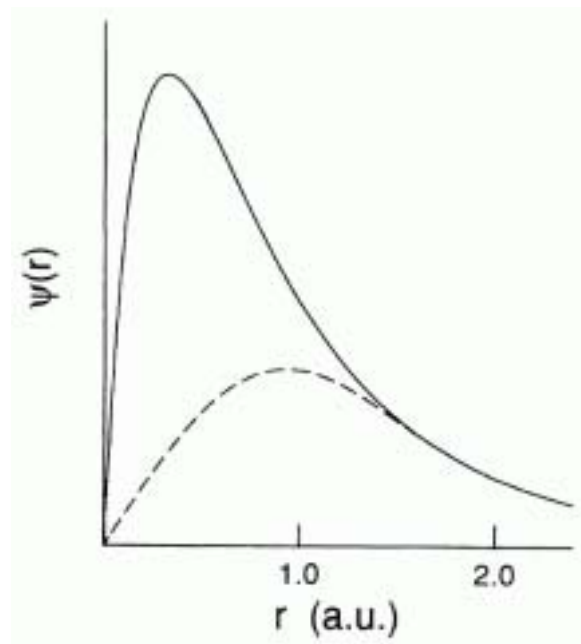


圖 1.3、Ultrasoft 虛位勢的虛波函數與真實位勢的波函數比較圖。

在近似方法的選擇中，密度泛函理論將多電子系統問題中所有無法精確求解的都放在交換相干能 $E_{xc}[\rho]$ 這一項中，因為多電子系統間的交互作用極為複雜，衍生出許多不同層級的近似方法來處理 $E_{xc}[\rho]$ 。例如 LDA 與 GGA 等近似方法。LDA 的近似法建立在均勻電子氣體狀況之下，也就是電荷密度在系統中不同位置的變化很小，適用於電荷密度變化緩慢的系統。而 GGA 的處理方式是在交換相干能的泛函式中多加入電荷密度梯度的修正，使得計算時除了電荷密度 $\rho(r)$ 外，電荷密度的梯度變化 $\nabla\rho(r)$ 也必須要加進來決定交換相干能的大小。LDA 近似法是一個相對簡單的方法，但是在預測晶體材料的機械結構如晶格常數 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 和能帶結構的準確度是出乎意料之外，專家學者

探討其原因，歸納出一些理由，其中最重要的雖然 LDA 是很大的近似，但仍滿足交換相干能在原理上原本應該具有的重要特性。如果模擬計算的系統牽涉到化學鍵的斷裂與生成，則可以預測電荷密度在空間中將會有相當大的梯度變化，此時必須要使用 GGA 近似方法。

截止動能(Cutoff energy)的選擇中，CASTEP 所包含的虛位勢都經過測試並紀錄其使用不同截止動能時總能量的收斂程度。當使用者選定不同計算品質 coarse、medium、fine 時，CASTEP 會依照收斂度的需求決定計算時要用多高的平面波截止動能，以及使用多少個平面波來傅立葉展開波函數與電荷密度。使用計算品質 coarse 之截止動能，其計算出的總能除以系統總原子數後，每個原子的誤差需在 1.0 eV 之內；而使用計算品質 medium 之截止動能，每個原子的誤差需在 0.3 eV 之內；而使用計算品質 fine 之截止動能，每個原子的誤差需在 0.1 eV 之內，如果選擇 precise 之計算品質，其截止動能比 fine 之截止動能多 10%。我們也可以自行輸入特定的截止動能，CASTEP 會依照輸入的值判斷精確程度，這可提供我們調變一段範圍的截止動能做某特定物理量的收斂性測試。

在對布里淵區做積分時，實際上必須對無限多個 k -point 求和，花費使用者相當多時間也會超出電腦計算的負荷量，因此我們可以做 k -point 取樣(Sampling)來減少計算時間。相鄰 k -point 上的波函數性質是相近的，如果結構具有對稱性可找出較具代表性的幾個 k -point 做取樣，我們可以用數值內插的方法來取得其餘 k -point 上的值，CASTEP

計算中使用 Monkhorst-Pack k -point sampling 的方法來解決此問題，使得計算更有效率。一般而言隨著實空間的 cell 越大會使倒空間相鄰 k -point 間的距離更近，而所提供做 k -point sampling 的點數就越少。

參考文獻：

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.* **136**, pp. B864–B871 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, “Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.* **137**, pp. A1697–A1705 (1965).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.* **140**, pp. A1133–A1138 (1965).
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B* **13**, pp. 5188–5192 (1976).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, “Special points for Brillouin-zone integrations—a reply,” *Phys. Rev. B* **16**, pp. 1748–1749 (1977).
- [6] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.* **43**, pp. 1494–1497 (1979).
- [7] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, “Pseudopotentials that work: From H to Pu,” *Phys. Rev. B* **26**, pp. 4199–4228 (1982).
- [8] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium 3*d* electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 2159–2165 (1994).

- [9] A. F. Wright and S. R. Atlas, “Density-functional calculations for grain boundaries in aluminum,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 15248–15260 (1994).
- [10] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” *Phys. Rev. B* **12**, pp. 3060–3083 (1975).
- [11] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa and J. R. Leite, “Structural, electronic, and effective-mass of silicon and zinc-blende Group-III Nitride Semiconductor Compounds,” *Phys. Rev. B* **63**, p. 165210(1–10) (2001).
- [12] M. Fuchs, J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer and M. Scheffler, “Cohesive properties of Group-III nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B* **65**, p. 245212(1–13) (2002).
- [13] J. Kunes and R. Laskowski, “Magnetic group state and Fermi surface of bcc Eu,” *Phys. Rev. B* **70**, p. 174415(1–6) (2004).
- [14] W. R. L. Lambrecht, “Band-gap bowing in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ alloys,” *Solid-State Electron.* **41**, pp. 195–199 (1997).
- [15] M. van Schilfgaarde, A. Sher and A.-B. Chen, “Theory of AlN, GaN, InN and their alloys,” *J. Cryst. Growth* **178**, pp. 8–31 (1997).

- [16] A. F. Wright, K. Leung and M. van Schilfgaarde, “Effects of biaxial strain and chemical ordering on the band gap of InGaN,” *Appl. Phys. Lett.* **78**, pp. 189–191 (2001).
- [17] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, “Elastic constants and related properties of tetrahedrally banded BN, AlN, GaN, and InN,” *Phys. Rev. B* **53**, pp. 16310–16326 (1996).
- [18] J. F. Veyan, W. Ibanez, R. A. Bartynski, P. Vargas and P. Haberle, “Inverse photoemission spectroscopy of Al(100),” *Phys. Rev. B* **71**, p. 155416(1–5) (2005).
- [19] C. H. Yao, B. Song and P. L. Cao, “Structures of Al₁₉ cluster: A full-potential LMTO molecular-dynamics study,” *Phys. Rev. B* **70**, p. 195431(1–5) (2004).
- [20] M. Methfessel and M. van Schilfgaarde, “Derivation of force theorems in density-functional theory: Application to the full-potential LMTO method,” *Phys. Rev. B* **48**, pp. 4937–4940 (1993).
- [21] A. B. Klautau and S. F. Pessoa, “Magnetic properties of Co nanowires on Cu(001) surfaces,” *Phys. Rev. B* **70**, p. 193407(1–4) (2004).
- [22] V. Oleshko, M. Amkreutz and H. Overhof, “Electronic, dielectric, and optical properties of individual composite silver halide

- microcrystals using the EELS and LMTO-ASA techniques,” *Phys. Rev. B* **67**, p. 115409(1–7) (2003).
- [23] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya and R. H. Nobes, “Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study,” *Int. J. Quantum Chem.* **77**, pp. 895–910 (2000).
- [24] J. P. Perdew and W. Yue, “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B* **33**, pp. 8800–8802 (1986).
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, and D. J. Singh, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B* **46**, pp. 6671–6687 (1992).
- [26] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B* **54**, pp. 11169–11186 (1996).
- [27] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias and J. D. Joannopolous, “Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.* **64**, pp. 1045–1097 (1992).
- [28] M. P. Teter, M. C. Payne and D. C. Allan, “Solution of Schrödinger’s

equation for large systems,” Phys. Rev. B **40**, pp. 12255–12263 (1989).

[29] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne and V. Heine, “Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials,” Phys. Rev. B **47**, pp. 4174–4180 (1993).

[30] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” Phys. Rev. B **43**, pp. 1993–2006 (1991).

[31] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” Phys. Rev. B **41**, pp. 7892–7895 (1990).

第二章 Zinblende 氮化鎵材料特性之探討

2.1 Zinblende 氮化鎵晶格常數與能帶特性分析

2.1.1 前言

近來光電半導體的發光元件已經很普遍的應用在日常生活當中，其中最熱門的就是氮化物半導體材料，因為其具有極佳的物理特性，如高熔點、高硬度及高熱傳導率等優點外，更包含優越的光學特性，如低介電常數和較寬廣的能隙調變範圍。在氮化物光電半導體發展中，以立方晶系的 zinblende 結構與六方晶系的 wurtzite 結構，為最常使用的兩種晶體結構。本文只針對 zinblende 結構做探討，如圖 2.1 所示[1]。

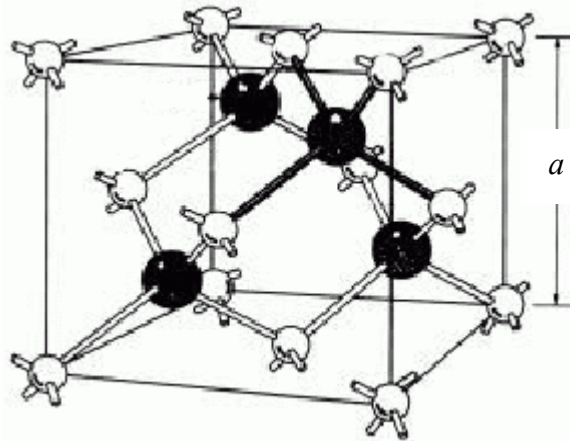


圖 2.1：立方晶系的 zinblende 結構圖。

Zinblende 結構是由兩個 Face-centered cubic (fcc)結構交錯於

($a/4$)(1,1,1)的位置所組成，圖 2.1 中白色原子及黑色原子表示不同 fcc 結構之原子，若兩種原子相同則稱此結構為 diamond 結構；若兩種原子種類不同則稱此結構為 zincblende 結構。此一結構之晶格常數 $a = b = c$ ，且夾角皆為 90° 。

對於 zincblende 結構有不容被忽視的材料特性優點，例如以砷化鎵 (GaAs) 為基板的 zincblende 結構較容易得到平整鏡面，由於 zincblende 結構具有較小的有效質量[2]，因此能夠獲得較佳的雷射性能輸出，並且可以降低雷射二極體的臨界電流。我們若想得到各種不同的發光波長，可藉由改變半導體化合物的成分及濃度，其可調的範圍很廣，從遠紅外線到部份的紫外光，當然也包含整個可見光區，這也使得 III-V 族半導體為什麼會成為今日最有發展潛力的光電半導體材料的重要原因。

在 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結構中，二元 GaN 的能帶間隙為 3.3 eV，而最近學者認為二元 InN 的能帶間隙為 0.78 eV 左右，這和 2002 年之前學者的認知的 1.9 eV 左右有很大的差異，最主要的原因是由於近年來長晶技術的進步，可以得到高品質的 InN 薄膜，室溫下具有較低電子濃度(低於 10^{18} cm^{-3})以及較高電子移動率(大於 $1300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [3]，相當多研究團隊經實驗證實，0.78 eV 左右才是合理的 InN 能帶間隙值 [4-11]，也有許多學者經由理論模擬計算得到 InN 能帶間隙為 0.78 eV 左右[11-16]。從實驗或模擬計算結果都顯示，由兩個二元氮化物的能帶間隙做線性組合來表示該三元氮化物的能帶間隙，是無法正確的描

述該三元氮化物的能帶間隙。而是必須另外再加上一個二次項，該二次項的係數稱為能帶間隙彎曲參數(Bowing parameter, b)。

材料的發光波長取決於能帶間隙的大小，因此能帶間隙彎曲參數對於計算 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的能帶間隙是極為重要的。在學術界上大家對於 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙彎曲參數仍然未達成一致的共識，由於最近二元 InN 的能帶間隙(0.78 eV)與先前大家所認知的值(1.9 eV)之間的差異太大，而三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙是由兩個二元氮化物，分別是 InN 的能帶間隙(0.78 eV) [15]與 GaN 的能帶間隙(3.3 eV) [15]組合而成，本章將探討三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙隨著二元 InN 的能帶間隙差異所造成的變化，並對於實驗上與理論模擬計算所得的能帶間隙彎曲參數做分析討論。不同的研究團體所得到的 b 值差異性相當大。如銦濃度介於 0 到 0.2 之間所得到的值為 1.4 eV [17] 銦濃度介於 0 到 0.25 之間所得到的值為 2.0 eV [18] 銦濃度介於 0 到 0.5 之間所得到的值為 1.02 eV [19]、銦濃度介於 0 到 1 之間所得到的值為 2.6 eV [20]、1.89 eV [21]、1.3 eV [22]及 0.82 eV [23]。

2.1.2 模擬結構與參數設定

本節使用的模擬軟體 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [24]，是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來的一個量子力學方程式。本節以 16 顆原子所組成之 $\text{In}_n\text{Ga}_{8-n}\text{N}_8$ supercell

來建立 zincblende 結構的模型。在模擬軟體中計算是根據固態物理的 Bloch 定理處理週期性固態晶格波函數問題，將原本無限多個單電子的週期性晶格簡化為只要考慮單位晶格電子的計算。至於波函數簡化則是利用無限平面波基底來展開，加入截止動能將其中貢獻較小的高動能項省略，只留下重要的低動能項。利用 ultrasoft [25] 虛位勢的觀念來取代原子真實的庫侖位能，這樣我們就不必去處理內層電子效應，只要處理價電子的部份。對於多電子系統間的交換相干能，則由密度泛函理論為基礎，利用 LDA 近似方法[26,27]有效減少計算量。對於不同濃度的 $\text{In}_n\text{Ga}_{8-n}\text{N}_8$ supercell，當 In 以及 Ga 原子的比例決定之後，CASTEP 軟體將會以隨機的排列方式排列 In 及 Ga 原子。接著取 $\text{In}_n\text{Ga}_{8-n}\text{N}_8$ supercell 之對稱結構 P1 作幾何結構最佳化的計算，使用 Density mixing scheme [28]及 Conjugate-Gradient (CG) [29]運算方法來得到原子在空間中排列之最小的能量本徵值。此一運算經過自洽場計算過程不斷地重複直到每個原子之能量容忍度小於 0.002 meV/atom 以及所受之 RMS 應力容忍度小於 0.1 Gpa 才會停止。使用特殊的 k -point sampling 來進行布里淵區(Brillouin-zone)的積分，本文在布里淵區的能量計算使用等間隔的 Monkhorst-Pack scheme [30,31]的 k 點積分。

我們先探討 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結構的晶格常數與 In 濃度 x 之間的關係。晶格常數時常被假設與 x 之間呈線性的比例關係，也就是遵守 Vegard's law。我們為了詳細探討三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數，而使用幾何結構最佳化方法定量的計算出三元 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的晶格常數與

x 之間是一個非線性比例關係，同時我們也會提出線性與非線性比例關係間的偏異(Deviation)。接下來分別利用線性與非線性關係的晶格常數計算不同濃度的能帶間隙與能帶間隙彎曲參數，並探討所造成的影響。

2.1.3 模擬結果與分析

在模擬計算過程中為了提升精確度與可靠度，就必須針對人為選擇參數進行收斂性測試，也就是要以較精細的參數去計算所要的物理量，直到這物理量的變化程度在我們所需的精確度範圍內為止。本文將對截止動能做收斂性測試，選擇適當的截止動能不但可以得到精確的運算結果而又能節省運算時間，對模擬計算而言是相當重要的選項。

模擬計算 zincblende 結構之氮化鎵及氮化銮在不同截止動能下，以其 Γ 點的上價電帶厚度(N 2p 軌域為起點)做為收斂性測試的依據。測試結果如表 2.1 所示，當截止動能增加時，氮化鎵及氮化銮的上價電帶厚度並非趨近於一個穩定值，而是在某一個範圍內變動。過低的截止動能將導致平面波無法適當的描述完整的波函數，導致上價電帶厚度的結果會呈現相當大的變動，而隨著截止動能增加，變動的程度會隨之變小。就表 2.1 中所示氮化鎵的部份，當截止動能由 300 eV 增加至 350 eV 時，在 Γ 點之上價電帶厚度的變動值小於 0.002 eV。而氮化銮的部份，當截止動能由 300 eV 增加至 400 eV 之間，在 Γ 點之上價電帶厚度的變動值小於 0.002 eV。由於氮化銮的晶格常數大於氮化鎵，因此氮化銮需要較大的截止動能才能使得上價電帶厚度有較佳的收斂結

果。基於以上的測試結果，可發現對 zincblende 結構的三元氮化物而言，晶格常數越大的化合物需要越大的截止動能以獲得更準確的結果。

表 2.1、氮化銦及氮化鎵在不同截止動能下所得 Γ 點的上價電帶厚度。

Cutoff energy (eV), InN	150	200	250	300	350	400
Width of top valence band (eV)	9.197	5.658	5.165	5.188	5.190	5.189
Cutoff energy (eV), GaN	100	150	200	250	300	350
Width of top valence band (eV)	6.093	6.935	6.375	6.338	6.324	6.326

使用不同虛位勢計算方法需要的截止動能也不相同。根據與本文類似的研究，不同的虛位勢方法用來計算氮化鎵的能帶結構需要不同的截止動能：BHS scheme 所使用的值為 3200 eV (240 Ry) [32]，Troullier-Martins scheme 所使用的值為 810 eV (60 Ry) [33]，至於本文所使用的 ultrasoft scheme 所需要的值只有 218 eV (16.2 Ry) [34]。因此，對於 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料，使用截止動能值為 300 eV 是相當足夠的。相當於計算品質 fine 之截止動能，每個原子的誤差需在 0.1 eV 之內，可以得到相當準確的計算結果。其所使用的 grid mesh 為 $48 \times 24 \times 24$ ，而對於布里淵區作積分之 k 點個數設為 5。

在決定了截止動能之後，開始利用幾何結構最佳化方法計算本節要模擬的二元結構氮化銦與氮化鎵的晶格常數，將計算結果與其他學者的晶格常數值整理於表 2.2 [35–41]。其中氮化銦經由計算所得的晶

格常數(4.974 Å)比其他學者更接近實驗值(4.986 Å) [40]，誤差為-0.24%；而氮化鎵經由計算所得的晶格常數(4.469 Å)亦相當接近實驗值(4.52 Å) [41]，誤差為-1.13%。

表 2.2、不同計算方法所得之氮化銦及氮化鎵的晶格常數值。

	InN, a (Å)	GaN, a (Å)
This work	4.974	4.469
FP-LMTO [35]	4.92	4.46
PWPP [36]	5.004	4.518
PWPP [37]	4.964	4.446
FP-LAPW [38]	5.03	4.552
FP-LAPW [39]	4.94	4.46
EXPT.	4.986 [40]	4.52 [41]

氮化銦鎵材料原子間的濃度不僅對於物理特性是一項很重要的因素，對於長晶過程也有相當程度的影響。一般而言， $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數被認為與銦濃度變化呈線性的關係，也就是遵守 Vegard's law 的關係式。本節我們將探討 zincblende 結構 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數在基態狀態 273 K 下遵守 Vegard's law 的正確性。分別對於銦濃度為 0、0.125、0.25、0.375、0.5、0.625、0.75、0.875 及 1 的結構作分析。經由幾何結構最佳化方法計算所得之晶格常數值列於表 2.3，由表 2.3 中的資料可以看出晶格常數 a 的值隨著銦濃度的增加而增加。由於銦原子的體積

大於鎵原子，因此當 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中銦濃度增加時，氮化銦鎵的晶格常數會變的較大。

表 2.3、Zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數 a 。

Lattice constant a of zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	Indium composition, x								
	0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Lattice constant (Å)	4.469	4.533	4.597	4.660	4.717	4.788	4.854	4.906	4.974

分析 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數 a 與銦濃度的關係如圖 2.2 所示，我們計算晶格常數 a 相對於 Vegard's law 的偏異值，可由式(1) 做迴歸分析：

$$a(x) = x \cdot a_{\text{InN}} + (1-x) \cdot a_{\text{GaN}} - \delta_a \cdot x \cdot (1-x) \quad , \quad (1)$$

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a 與濃度呈函數關係以 $a(x)$ 標示， a_{GaN} 為 GaN 的晶格常數 a ； a_{InN} 為 InN 的晶格常數 a ； δ_a 為晶格常數 a 相對於 Vegard's law 的偏異係數。從幾何結構最佳化計算求得的晶格常數以式(1)做迴歸分析可得偏異係數 δ_a 為 -0.004 \AA 。由實驗室同學勝宏與正洋根據相同方法，對 wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 計算所得晶格常數之偏異係數 δ_a 為 -0.04 \AA 與 δ_c 為 -0.125 \AA 。我們可以發現 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數的偏異程度相對於 wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 是比較不明顯的，之後接著探討晶格常數的偏異程度對能帶結構的影響。

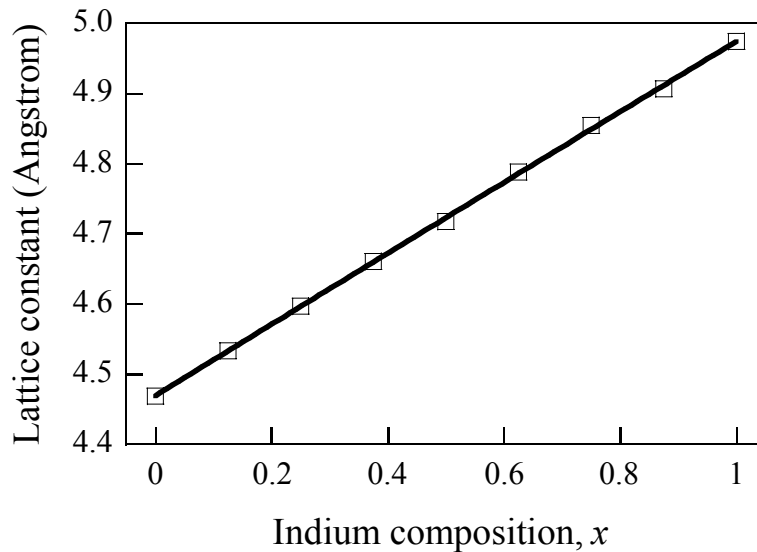


圖 2.2、氮化銦鎵的晶格常數對銦濃度的關係圖。

我們分別利用由幾何結構最佳化計算所求得的晶格常數和遵守 Vegard's law 的晶格常數，進行不同濃度的能帶結構計算。圖 2.3 為 zincblende $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 之能帶結構圖，由幾何結構最佳化之晶格常數求得。大部份學者認為使用 LDA 的計算方式對於價電帶部份的計算結果相當準確，而對於導電帶的部份則會有低估的情形，因此會導致能帶間隙被低估的現象。為了修正能帶間隙被低估的情況，我們將導電帶的能帶向上平移，使得氮化銦及氮化鎵之能帶間隙修正至與實驗值 (0.78 eV 與 3.3 eV) [15] 相符合，而介於氮化銦及氮化鎵之間的不同銦濃度的三元化合物，則是根據氮化銦及氮化鎵的修正值做線性的修正。圖 2.3 所示 Γ 點的能帶間隙值為 1.60 eV，其中價電帶的部份可分成上下兩個主要的次能帶，以上價電帶與下價電帶表示，介於 0 到 -6.85 eV 之間的稱為上價電帶，此部份之能帶主要是由 N 2p 軌域所組成；

而介於-10.59 到-13.10 eV 之間的稱為下價電帶,主要是由 N 2s 軌域所組成。其中在-12.90 eV 有著相當高密度的能帶重疊情形,是由 In 4d 及 Ga 3d 軌域所組成。由此可知 zincblende $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 結構中的 In 4d、N 2s 及 Ga 3d 軌域具有相當程度的重疊現象。

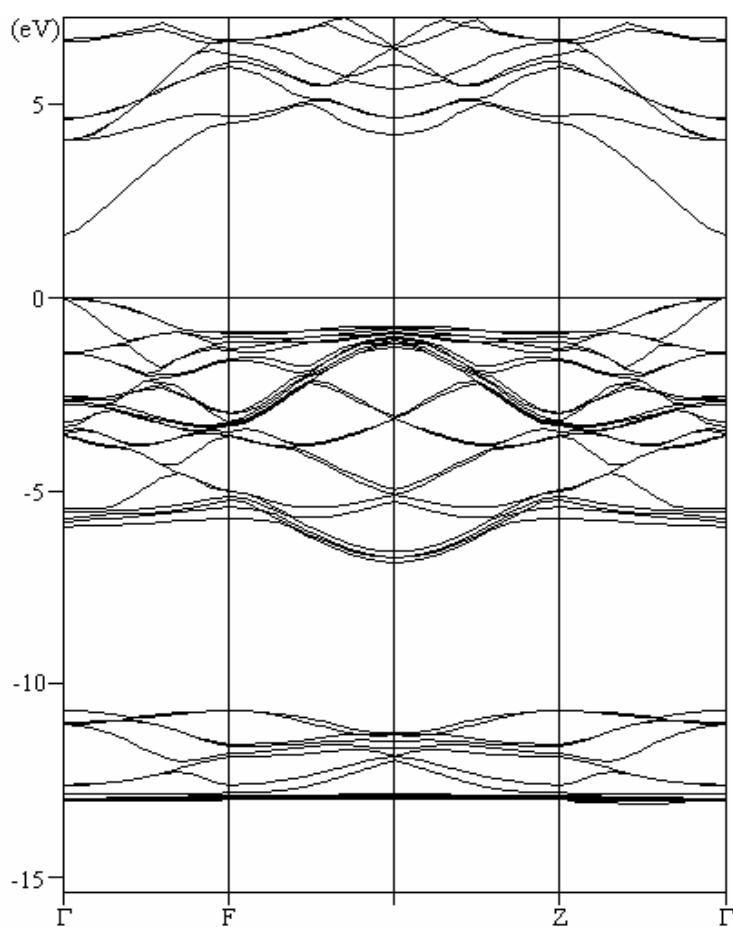


圖 2.3、Zincblende $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 之能帶結構圖。

將 Γ 點之上價電帶厚度與銻濃度關係整理為表 2.4 所示,其中標示“Nonlinear”為藉由幾何結構最佳化計算之晶格常數而求得之上價電帶

厚度；而標示“Linear”為藉由 Vegard’s law 之晶格常數而求得之上價電帶厚度。經模擬計算求得氮化銦在 Γ 點的上價電帶厚度為 5.188 eV；而氮化鎵的上價電帶厚度為 6.324 eV，和其他學者所得之結果相近，分別是氮化銦的上價電帶厚度為 5.1–5.3 eV [22]及氮化鎵的上價電帶厚度為 6.2–6.5 eV [22]。In_xGa_{1-x}N 在 Γ 點的上價電帶厚度隨著銦濃度的增加而減少。

表 2.4、Zincblende In_xGa_{1-x}N 在不同銦濃度下 Γ 點之上價電帶厚度。

Width of top valence band of zincblende In _x Ga _{1-x} N		Indium composition, x								
		0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Band width (eV)	Nonlinear	6.324	6.230	6.118	6.042	5.931	5.795	5.683	5.499	5.188
	Linear	6.324	6.233	6.123	6.048	5.915	5.802	5.698	5.484	5.188

表 2.5、Zincblende In_xGa_{1-x}N 在不同銦濃度下之能帶間隙。

Band gap energy of zincblende In _x Ga _{1-x} N		Indium composition, x								
		0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Band gap energy (eV)	Nonlinear	3.3	2.794	2.373	1.945	1.603	1.262	0.942	0.860	0.78
	Linear	3.3	2.798	2.381	1.951	1.607	1.270	0.956	0.860	0.78

隨著 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的銦濃度增加，能帶間隙由二元 GaN 的 3.3 eV 逐漸減少為二元 InN 的 0.78 eV，分別由 nonlinear 與 linear 之晶格常數計算不同濃度的能帶間隙值，將模擬計算結果整理為表 2.5。接下來探討由兩個二元氮化物做線性組合能否準確描述三元氮化物的能帶間隙。

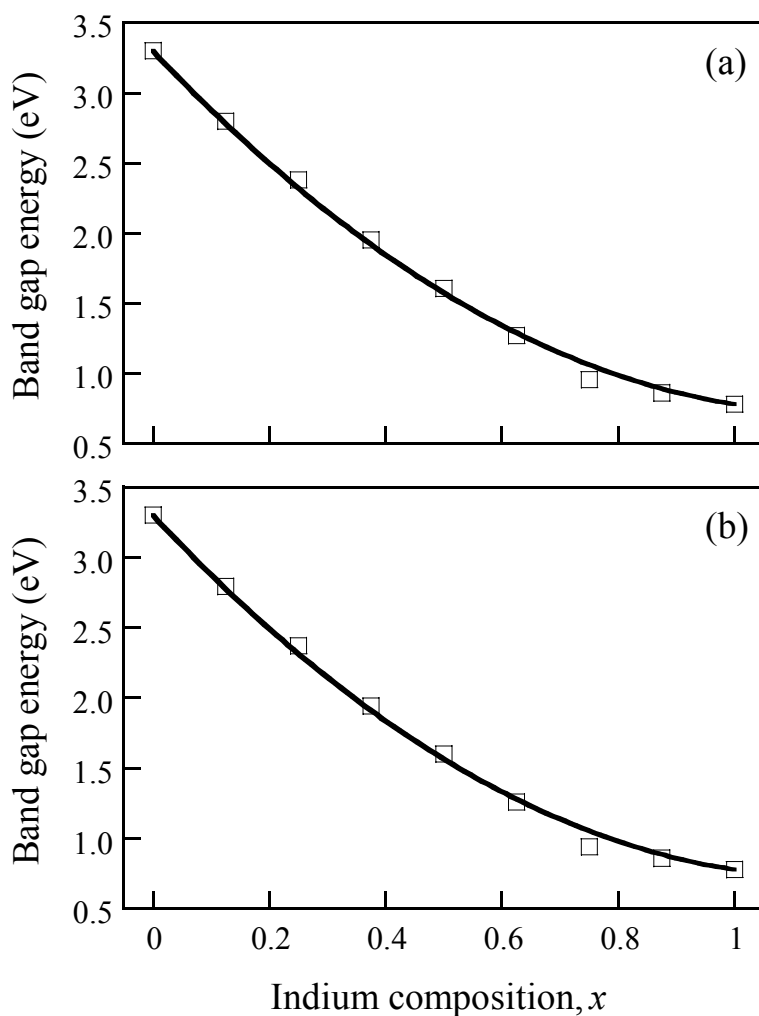


圖 2.4、(a)線性能帶間隙；(b)非線性能帶間隙對氮化銦鎵的銦濃度的關係圖。

在 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結構中線性與非線性之能帶間隙和銦濃度的關係如圖 2.4 所示, 由兩個二元氮化物的線性組合並無法準確描述不同銦濃度下的能帶間隙值。我們將以式(2)對圖 2.4 中的能帶間隙值做迴歸分析[42] :

$$E_g(x) = x \cdot E_{g,\text{InN}} + (1-x) \cdot E_{g,\text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x) , \quad (2)$$

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙值以 $E_g(x)$ 表示, $E_{g,\text{GaN}}$ 表示氮化鎵的能帶間隙值, $E_{g,\text{InN}}$ 表示氮化銦的能帶間隙值, b 為 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙彎曲參數。由式(2)做迴歸得到的能帶間隙彎曲參數值如下所示: 使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數, 再計算的能帶間隙彎曲參數為 1.890 ± 0.097 eV; 由遵守 Vegard's law 之晶格常數, 再計算的能帶間隙彎曲參數為 1.857 ± 0.093 eV。

2.1.4 結論

本節根據第一原理來計算 zincblende 氮化銦鎵的結構與能帶間隙特性。根據模擬計算所得之結果發現晶格常數 a 相對於 Vegard's law 的偏異係數為 -0.004 \AA 。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得上價電帶厚度與能帶間隙值皆有些微的差異。對於能帶間隙值的差異可以由能帶間隙彎曲參數表示為: 使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數, 再計算的能帶間隙彎曲參數為 1.890 ± 0.097 eV; 由遵守 Vegard's law 之晶格常數, 再計算的能帶間隙彎曲參數為 1.857 ± 0.093 eV。

2.2 Zincblende 氮化銦鎵能帶間隙彎曲函數

2.2.1 前言

在 2.1 節中我們利用固定的能帶間隙彎曲參數來描述 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 於不同濃度下的能帶間隙值，而最近有學者對能帶間隙值提出更精確的描述方式，認為能帶間隙彎曲參數與化合物濃度呈函數關係 $b(x)$ [17,18,43–45]，用固定的能帶間隙彎曲參數已經無法正確的計算出 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同濃度下的能帶間隙值。為了探討這個現象，我們使用結構 64 顆原子的超晶格(Supercell)，分析能帶間隙彎曲參數隨著化合物的濃度會有不正常的變化，對於實際的能帶間隙值造成影響，我們將討論能帶間隙彎曲參數與化合物的濃度呈函數關係。在本節我們利用線性關係對模擬計算所得到會隨化合物濃度變化的能帶間隙彎曲函數做迴歸分析[23,46]，得到與化合物濃度呈一次線性關係的結果 $b(x) = (0.44 \cdot x + 1.90) \text{ eV}$ ，且我們也利用二式項對模擬計算得到的整條 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值做迴歸，得到一個固定的能帶間隙彎曲參數 2.09 eV。從我們模擬計算所得到的結果顯示，能帶間隙彎曲函數比固定的能帶間隙彎曲參數更能精確的描述整條 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙值。

2.2.2 模擬結構與參數設定

本節使用的模擬軟體 CASTEP，是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來的一個量子力學方程式。在模擬軟體中計算是根據固態物理的 Bloch 定理處理週期性固態晶格波函數問題，將原本無限多個單電子的週期性晶格簡化為只要考慮單位晶格電子的計算。至於波函數簡化則是利用無限平面波基底來展開，加入截止動能將其中貢獻較小的高動能項省略，只留下重要的低動能項。利用 ultrasoft [25] 虛位勢的觀念來取代原子真實的庫侖位能，這樣我們就不必去處理內層電子效應，只要處理價電子的部份。對於多電子系統間的交換相干能，則由密度泛函理論為基礎，利用 LDA 近似方法[26,27]有效減少計算量。在 2.1 節中利用幾何結構最佳化求得晶格常數，對於 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數的偏異程度相對於其他材料而言是較不明顯的。於是在本節我們利用 2.1 節中二元的氮化鎵與氮化鎘由幾何結構最佳化計算所求得的晶格常數為基準，其餘濃度則以遵守 Vegard's law 的方法求出各濃度的晶格常數。我們在本節要探討能帶間隙彎曲參數與化合物濃度的關係，為了增加研究的準確性，我們以 64 顆原子所組成之 $\text{In}_n\text{Ga}_{32-n}\text{N}_{32}$ supercell 來建立 zincblende 結構的模型，可以縮小濃度間距，增加有效的分析數據。使用特殊的 k -point sampling 來進行布里淵區的積分，本文在布里淵區的能量計算使用等間隔的 Monkhorst-Pack scheme [30,31]的 k 點積分。

2.2.3 模擬結果與分析

我們對 64 顆原子的 supercell 結構做截止動能的收斂性測試，根據上價電帶厚度及總能的收斂程度，當我們對氮化銦或氮化鎵使用截止動能 300 eV 時，可以得到上價電帶厚度與總能的變動值都小於 0.1%。

使用不同虛位勢計算方法需要的截止動能也不相同。根據與本文類似的研究，不同的虛位勢方法用來計算氮化鎵的能帶結構需要不同的截止動能：BHS scheme 所使用的值為 3200 eV (240 Ry) [32]，Troullier-Martins scheme 所使用的值為 810 eV (60 Ry) [33]，至於本文所使用的 ultrasoft scheme 所需要的值只有 218 eV (16.2 Ry) [34]。因此，對於 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料，使用截止動能值為 300 eV 是相當足夠的。相當於計算品質 fine 之截止動能，每個原子的誤差需在 0.1 eV 之內，可以得到相當準確的計算結果。其所使用的 grid mesh 為 $48 \times 48 \times 48$ ，而對於布里淵區作積分之 k 點個數設為 5。

氮化銦鎵材料原子間的濃度不僅對於物理特性是一項很重要的因素，對於長晶過程也有相當程度的影響。在本節 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 使用與銦濃度變化呈線性關係的晶格常數，我們利用 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數在基態狀態 273 K 下遵守 Vegard's law 關係式，來求得不同濃度下的能帶間隙，進而分析能帶彎曲參數與化合物濃度呈函數關係。對於不同濃度的 $\text{In}_n\text{Ga}_{32-n}\text{N}_{32}$ supercell，我們對銦濃度小於 0.25 的結構做較詳細的探討，從銦濃度 0 到 0.25 使用間距為 0.03125；而當銦濃度從 0.25 到 1 使用間距為 0.0625。由於銦原子的體

積大於鎵原子，因此當 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中銦濃度增加時，氮化銦鎵的晶格常數會變的較大。

使用 LDA 的計算方式對於價電帶部份的計算結果相當準確，而對於導電帶的部份則會有低估的情形，因此會導致能帶間隙被低估。為了修正能帶間隙被低估的情況，我將導電帶的能帶向上平移，使得氮化銦及氮化鎵之能帶間隙修正至與實驗值(0.78 eV 與 3.3 eV) [15]相符合，而介於氮化鎵及氮化銦之間的不同銦濃度的三元化合物，則是根據氮化鎵及氮化銦的修正值做線性的修正。

在較小的氮化銦 supercell 結構中比較不會有侷限的現象[18]，這會使得模擬所得的能帶間隙值大於真實的能帶間隙值，在本節我們使用較大的 supercell，較能呈現侷限的現象，真實的表現出實際的能帶間隙值。我們要小心的描述實驗上得到的能帶間隙彎曲參數值，因為假設的氮化銦能帶間隙值會影響實驗上所得到的能帶間隙彎曲參數。因此要計算出實驗的能帶間隙彎曲參數，必須根據大多數學者所公認的氮化銦及氮化鎵能帶間隙值。

高品質的光吸收及 PL 實驗所得到的氮化銦能帶間隙值和 DFT-LDA 模擬計算所得的氮化銦能帶間隙值都非常接近 0.8 eV 左右。自從較小的氮化銦能帶間隙值被提出之後，實驗上得到的能帶間隙彎曲參數會因為氮化銦的能帶間隙縮小而減小，使得與理論計算得到的值更接近，縮小了實驗與模擬之間的誤差，則由實驗上得到的能帶間隙彎曲參數值會更為可靠。

由模擬計算所得不同銦濃度的 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙可表示為圖 2.5，我們將以式(3)對圖 2.5 中的能帶間隙值做迴歸分析：

$$E_g(x) = x \cdot E_{g,\text{InN}} + (1-x) \cdot E_{g,\text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x), \quad (3)$$

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙值以 $E_g(x)$ 表示， $E_{g,\text{GaN}}$ 表示氮化鎵的能帶間隙值， $E_{g,\text{InN}}$ 表示氮化銦的能帶間隙值， b 為 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙彎曲參數，由式(3)做迴歸得到的能帶間隙彎曲參數值為 2.09 eV。

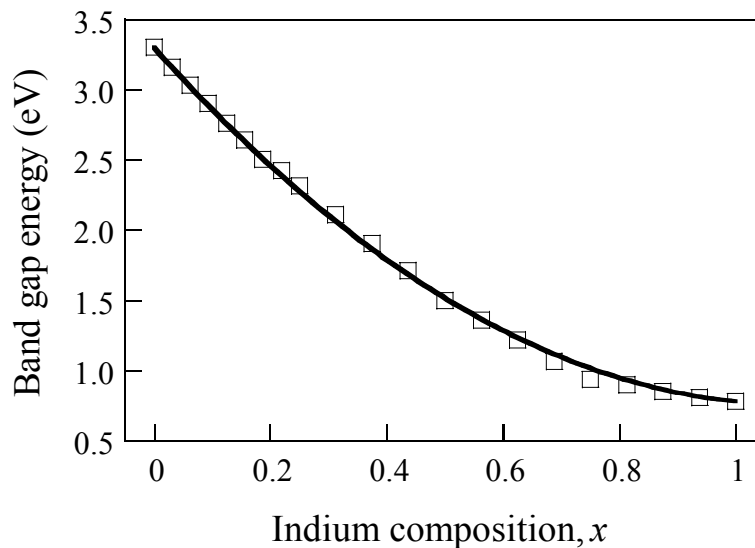


圖 2.5、氮化銦鎵的能帶間隙對銦濃度的關係圖。

在本節中我們先以二次項對 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 整條能帶間隙值做迴歸得到固定的能帶間隙彎曲參數，可用來描述整條能帶間隙值偏離線性的程度。最近有學者對能帶間隙值提出更精確的描述方式，認為能帶間隙彎曲參數與化合物濃度呈函數關係 $b(x)$ ，用固定的能帶間隙彎曲參數已經無法正確的計算出 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同濃度下

的能帶間隙值，則能帶間隙彎曲參數與化合物濃度間可用比較複雜的關係式來描述，能帶間隙彎曲函數 $b(x)$ 可表示為式(4) [23]：

$$b(x) = \frac{x \cdot E_{g,InN} + (1-x) \cdot E_{g,GaN} - E_g(x)}{x \cdot (1-x)}, \quad (4)$$

將 $b(x)$ 定義為由該濃度與兩端點的能帶間隙值所組成，該濃度的能帶間隙值以 $E_g(x)$ 表示， $E_{g,GaN}$ 表示氮化鎵的能帶間隙值， $E_{g,InN}$ 表示氮化銦的能帶間隙值。為了方便和其它理論值或實驗值作比對，我們利用一次線性對得到的 $b(x)$ 做迴歸分析，可以求得與化合物濃度呈函數關係的能帶間隙彎曲函數為 $b(x) = (0.44 \cdot x + 1.90) \text{ eV}$ ，將 $b(x)$ 代入公式(3)對圖 2.6 中的能帶間隙值做迴歸分析，由迴歸結果顯示 $b(x)$ 比由固定的能帶彎曲參數更能準確的描述不同銦濃度的能帶間隙值。

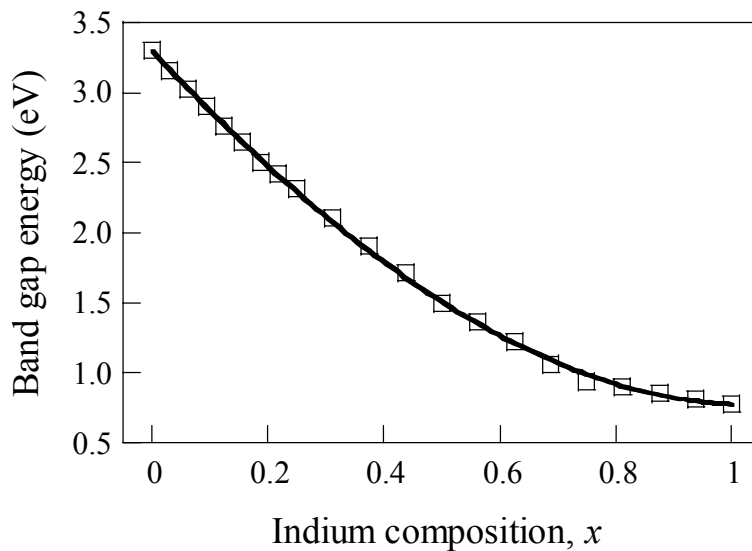


圖 2.6、能帶間隙彎曲函數做迴歸之氮化銦鎵能帶間隙對銦濃度的關係圖。

大部份的學者只提出能帶間隙彎曲參數會隨著銦濃度增加而變化 [17,18,43–45]，並沒有定義出明確的關係式，我將模擬計算求得的能帶間隙彎曲函數與其他學者所得結果整理為圖 2.7 所示，而 Sökeland 等人提出了能帶間隙彎曲函數與銦濃度的關係式如公式(4)，並用一次線性對所得的函數關係做迴歸分析。

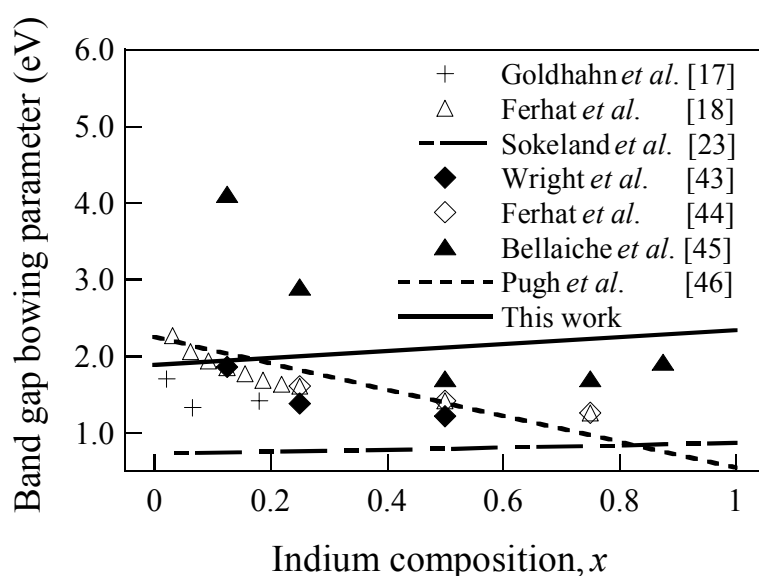


圖 2.7、氮化銦鎵的能帶間隙彎曲函數對銦濃度的關係圖。

在圖 2.7 中，當銦濃度小於 0.25 時，我們模擬計算的能帶間隙彎曲函數的變化範圍和大部份學者所得結果相似 [17,18,43,44]，由 Pugh 等人所提出的能帶間隙彎曲函數為 $b(x) = (-1.70 \cdot x + 2.25) \text{ eV}$ [46] 與銦濃度呈一次線性關係，在銦濃度小的情形下計算結果相似，而其能帶間隙彎曲函數隨著銦濃度增加而變小。當銦濃度大於 0.25 時，與 Bellaiche 等人所提出的結果相似 [45]，且能帶間隙彎曲函數在銦濃度 0.5 之後隨

著銦濃度增加而變大，而 Sökeland 等人所提出的能帶間隙彎曲函數為 $b(x) = (0.14 \cdot x + 0.73)$ eV [23]，隨著銦濃度增加其能帶間隙彎曲函數呈一次線性增加。

表 2.6、氮化銦鎵的能帶間隙彎曲函數。

Authors	Method	$b(x)$ (eV)	b (eV)
Goldhahn <i>et al.</i> [17]	Experiment	$b(0.021) = 1.70$ $b(0.066) = 1.33$ $b(0.18) = 1.42$	1.40
Ferhat <i>et al.</i> [18]	PWPP	$b(0.03125) = 2.27$ $b(0.0625) = 2.06$ $b(0.09375) = 1.94$ $b(0.125) = 1.85$ $b(0.15625) = 1.77$ $b(0.1875) = 1.69$ $b(0.21875) = 1.63$ $b(0.25) = 1.61$ $b(0.5) = 1.42$ $b(0.75) = 1.26$	2.0
Wright <i>et al.</i> [19]	PWPP		1.02
Lambrecht <i>et al.</i> [20]	LMTO		2.6
Kuo <i>et al.</i> [21]	PWPP		1.89
Schilfgaarde <i>et al.</i> [22]	LMTO		1.3
Sökeland <i>et al.</i> [23]	PP	$b(x) = (0.14 \cdot x + 0.73)$	0.82

Wright <i>et al.</i> [43]	FP-LMTO	$b(0.125) = 1.86$ $b(0.25) = 1.38$ $b(0.5) = 1.22$	
Ferhat <i>et al.</i> [44]	PWPP	$b(0.25) = 1.61$ $b(0.5) = 1.42$ $b(0.75) = 1.26$	
Bellaiche <i>et al.</i> [45]	PP	$b(0.0625) = 6.03$ $b(0.125) = 4.11$ $b(0.25) = 2.90$ $b(0.5) = 1.70$ $b(0.75) = 1.70$ $b(0.875) = 1.92$	
Pugh <i>et al.</i> [46]	PP	$b(x) = (-1.70 \cdot x + 2.25)$	1.41
This work	PWPP	$b(x) = (0.44 \cdot x + 1.90)$	2.09

將我們所得的 $b(x)$ 與其他學者所得的結果整理為表 2.6 所示，描述不同學者所使用的計算方法或實驗操作，並將能帶間隙彎曲參數與銦濃度的關係紀錄於表 2.6。從我們模擬所得的結果顯示，能帶間隙彎曲參數隨濃度變化的函數關係比固定的值更能貼切的描述整條 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值。

2.2.4 結論

我們討論能帶間隙彎曲參數與化合物的濃度呈函數關係。利用一次線性關係對模擬計算所得會隨化合物濃度變化的能帶間隙彎曲函數做迴歸，得到與銦濃度呈一次線性關係的結果 $b(x) = (0.44 \cdot x + 1.90)$

eV，且我們也利用二式項對模擬計算所得到的整條 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值做迴歸，得到一個固定的能帶間隙彎曲參數 2.09 eV。從我們模擬計算所得到的結果顯示，能帶間隙彎曲函數比固定的能帶間隙彎曲參數更能精確的描述整條 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙值。

參考文獻：

- [1] T. Ito, “Simple criterion for wurtzite-zinc-blende polytypism in semiconductors,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, pp. L1217–L1220 (1998).
- [2] S. H. Park and S. L. Chuang, “Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects,” *J. Appl. Phys.* **87**, pp. 353–364 (2000).
- [3] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu and W. J. Schaff, “Small band gap bowing in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 4741–4743 (2002).
- [4] K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz, W. Shan, J. W. Ager III, S. X. Li, R. E. Jones, E. E. Haller, H. Lu and W. J. Schaff, “On the crystalline structure, stoichiometry and band gap of InN thin films,” *Appl. Phys. Lett.* **86**, p. 071910(1–3) (2005).
- [5] M. C. Johnson, C. J. Lee, E. D. Bourret-Courchesne, S. L. Konsek, S. Aloni, W. Q. Han and A. Zett, “Growth and morphology of 0.80 eV photoemitting indium nitride nanowires,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, pp. 5670–5672 (2004).
- [6] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu and W. J. Schaff, “Small band gap bowing in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 4741–4743 (2002).

- [7] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito and Y. Nanishi, “Unusual properties of the fundamental band gap of InN,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 3967–3969 (2002).
- [8] B. Arnaudow, T. Paskova, P. P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, W. J. Schaff, H. Amano and I. Akasaki, “Energy position of near-band-edge emission spectra of InN epitaxial layers with different doping levels,” *Phys. Rev. B* **69**, p. 115216(1–5) (2004).
- [9] K. Sugita, H. Takatsuka, A. Hashimoto and A. Yamamoto, “Photoluminescence and optical absorption edge for MOVPE-grown InN,” *Phys. Status Solidi b* **240**, pp. 421–424 (2003).
- [10] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima and E. Kurimoto, “Optical bandgap energy of wurtzite InN,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp. 1246–1248 (2002).
- [11] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto and E. E. Haller, “Band gap of hexagonal and InGaN alloys,” *Phys. Status Solidi b* **234**, pp. 787–795 (2002).
- [12] F. Bechstedt, J. Furthmüller, M. Ferhat, L. K. Teles, L. M. R.

- Scolfaro, J. R. Leite, V. Yu. Davydov, O. Ambacher and R. Goldhahn, “Energy gap and optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” *Phys. Status Solidi a* **195**, pp. 628–633 (2003).
- [13] S. H. Wei, X. Nie, I. G. Batyrev and S. B. Zhang, “Breakdown of the band-gap-common-cation: The origin of the small band gap of InN,” *Phys. Rev. B* **67**, p. 165209(1–4) (2003).
- [14] P. Carrier and S. H. Wei, “Theoretical study of the band-gap anomaly of InN,” *J. Appl. Phys.* **97**, p. 033707(1–5) (2005).
- [15] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” *J. Appl. Phys.* **94**, pp. 3675–3696 (2003).
- [16] D. Bagayoko, L. Franklin and G. L. Zhao, “Predictions of electronic, structural, and elastic properties of cubic InN,” *J. Appl. Phys.* **96**, pp. 4297–4301 (2004).
- [17] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As and K. Lischka, “Refractive index and gap energy of cubic $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, pp. 291–293 (2000).
- [18] M. Ferhat, J. Furthmüller and F. Bechstedt, “Gap bowing and Stokes shift in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: First-principles studies,” *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 1394–1396 (2002).

- [19] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Bowling parameters for zinc-blende $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$,” *Appl. Phys. Lett.* **66**, pp. 3051–3053 (1995).
- [20] W. R. L. Lambrecht, “Band-gap bowing in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ alloys,” *Solid-State Electron.* **41**, pp. 195–199 (1997).
- [21] Y. K. Kuo, B. T. Liou, S. H. Yen and H. Y. Chu, “Vegar’s law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” *Opt. Commun.* **273**, pp. 363–369 (2004).
- [22] M. van Schilfgaarde, A. Sher and A. -B. Chen, “Theory of AlN, GaN, InN and their alloys,” *J. Cryst. Growth* **178**, pp. 8–31 (1997).
- [23] F. Sökeland, M. Rohlfing, P Krüger and J. Pollmann, “Density function and quasiparticle band-structure calculation for $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ alloys,” *Phys. Rev. B* **68**, p. 075203(1–11) (2003).
- [24] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya and R. H. Nobes, “Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study,” *Int. J. Quantum Chem.* **77**, pp. 895–910 (2000).
- [25] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B* **41**, pp. 7892–7895 (1990).
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, “Quantum density oscillations in an

- inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.* **137**, pp. A1697–A1705 (1965).
- [27] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.* **140**, pp. A1133–A1138 (1965).
- [28] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B* **54**, pp. 11169–11186 (1996).
- [29] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.* **64**, pp. 1045–1097 (1992).
- [30] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B* **13**, pp. 5188–5192 (1976).
- [31] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, “Special points for Brillouin-zone integrations—a reply,” *Phys. Rev. B* **16**, pp. 1748–1749 (1977).
- [32] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium *3d* electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 2159–2165 (1994).
- [33] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Atomic geometry and

- electronic structure of native defects in GaN,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 8067–8070 (1994).
- [34] J. Furthmüller, P. Käckell and F. Bechstedt, “Extreme softening of Vanderbilt pseudopotentials: General rules and case studies of first-row and *d*-electron elements,” *Phys. Rev. B* **61**, pp. 4576–4587 (2000).
- [35] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, “Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN,” *Phys. Rev. B* **53**, pp. 16310–16326 (1996).
- [36] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, “Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B* **59**, pp. 5521–5535 (1999).
- [37] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone and V. Fiorentini, “First-principle prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory,” *Phys. Rev. B* **64**, p. 045208(1–6) (2001).
- [38] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa and J. R. Leite, “Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor

- compounds,” Phys. Rev. B **63**, p. 165210(1–10) (2001).
- [39] M. Fuchs and X. Gonze, “Accurate density functions: Approaches using the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem,” Phys. Rev. B **65**, p. 235109(1–4) (2002).
- [40] V. Cimalla, J. Pezoldt, G. Ecke, R. Kosiba, O. Ambacher, L. Spieß, G. Teichert, H. Lu and W. J. Schaff, “Growth of cubic InN on *r*-plane sapphire,” Appl. Phys. Lett. **83**, pp. 3468–3470 (2003).
- [41] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He and S. J. Berkowitz, “Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon,” J. Appl. Phys. **71**, pp. 4933–4943 (1992).
- [42] K. Osamura, S. Naka and Y. Murakami, “Preparation and optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin films,” J. Appl. Phys. **46**, pp. 3432–3437 (1975).
- [43] A. F. Wright, K. Leung and M. van Schilfgaarde, “Effects of biaxial strain and chemical ordering on the band gap of InGaN,” Appl. Phys. Lett. **78**, pp. 189–191 (2001).
- [44] M. Ferhat and F. Bechstedt, “First-principle calculations of gap bowing in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys: Relation to structural and thermodynamic properties,” Phys. Rev. B **65**, p. 075213(1–7) (2002).
- [45] L. Bellaiche, T. Mattila, L. -W. Wang, S. -H. Wei and A. Zunger,

“Resonant hole localization and anomalous optical in InGaN alloys,” *Appl. Phys. Lett.* **74**, pp. 1842–1844 (1999).

- [46] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand and R. A. Abram, “Band-gap and k.p. parameters for GaAlN and GaInN alloys,” *J. Appl. Phys.* **86**, pp. 3768–3772 (1999).

第三章 Zincblende 氮化鋁鎵結構特性之探討

3.1 前言

我們知道 zincblende AlN 為間接能隙材料[1-4], zincblende GaN 為直接能隙材料[1-3,5]。普遍看法當 AlN 與 GaN 化合成 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 時, 隨著 Al 濃度的增加, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 會由直接能隙材料逐漸轉變為間接能隙材料[1,2], Albanesi 所發表的文章中宣稱 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 Al 濃度在 0.57 以上為間接能隙材料, Al 濃度在 0.57 以下為直接能隙材料。該文中提出, 當單位晶胞大於 primitive unit cell 時, 該晶胞能帶結構的 X 點會產生摺疊的現象並出現在 conventional unit cell 的 Γ 點, 如圖 3.1 [1]及圖 3.2 [1]中所示之 X_{1c}^{zb} 。我們利用波函數的對稱性來判斷圖中之 X_{1c}^{zb} 與 Γ_{1c}^{zb} 為相當於 primitive unit cell 之不同 k 點所對應之能量本徵值。而對轉換點造成影響的包含 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數、能帶間隙值及能帶間隙彎曲參數。本節我們將探討 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數在基態狀態 273 K 下遵守 Vegard's law 的正確性, 進而分析對於能帶間隙及能帶間隙彎曲參數的影響。

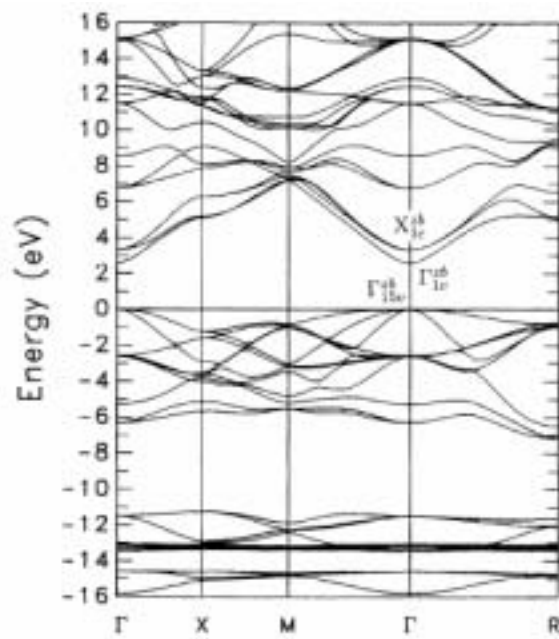


圖 3.1、Znblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 之能帶結構圖。

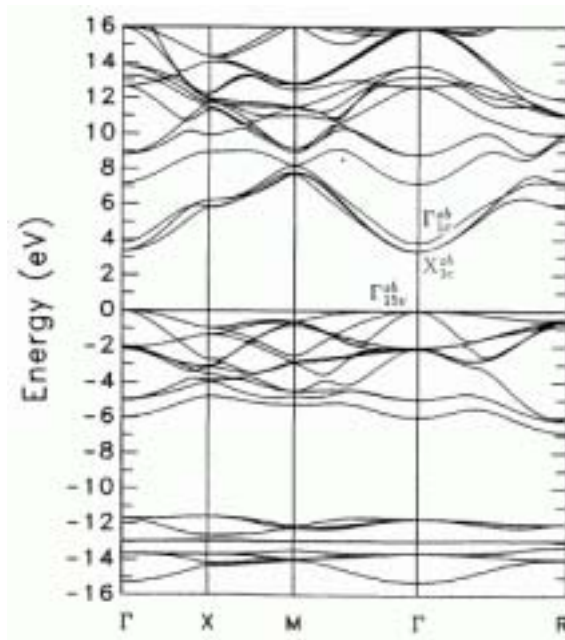


圖 3.2、Znblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 之能帶結構圖。

3.2 模擬結構與參數設定

本節使用的模擬軟體 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [6]，是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來的一個量子力學方程式。本節以 8 顆原子所組成之 $\text{Al}_n\text{Ga}_{4-n}\text{N}_4$ supercell 來建立 zincblende 結構的模型。在模擬軟體中計算是根據固態物理的 Bloch 定理處理週期性固態晶格波函數問題，將原本無限多個單電子的週期性晶格簡化為只要考慮單位晶格電子的計算。至於波函數簡化則是利用無限平面波基底來展開，加入截止動能將其中貢獻較小的高動能項省略，只留下重要的低動能項。利用 ultrasoft [7] 虛位勢的觀念來取代原子真實的庫侖位能，這樣我們就不必去處理內層電子效應，只要處理價電子的部份。對於多電子系統間的交換相干能，則由密度泛函理論為基礎，利用 LDA 近似方法[8,9]有效減少計算量。對於不同濃度的 $\text{Al}_n\text{Ga}_{4-n}\text{N}_4$ supercell，當 Al 以及 Ga 原子的比率決定之後，CASTEP 軟體將會以隨機的排列方式排列 Al 及 Ga 原子。接著取 $\text{Al}_n\text{Ga}_{4-n}\text{N}_4$ supercell 之對稱結構 P1 作幾何結構最佳化的計算，使用 Density mixing scheme [10]及 Conjugate-Gradient (CG) [11]運算方法來得到原子在空間中排列之最小的能量本徵值。此一運算經過自洽場計算過程不斷地重複直到每個原子之能量容忍度小於 0.002 meV/atom 以及所受之 RMS 應力容忍度小於 0.1 Gpa 才會停止。使用特殊的 k -point sampling 來進行布里淵區的積分，本文在布里淵區的能量計算使用等間隔的

Monkhorst-Pack scheme [12,13]的 k 點積分。

我們先探討 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結構的晶格常數與 Al 濃度 x 之間的關係。晶格常數時常被假設與 x 之間呈線性的比例關係，也就是遵守 Vegard's law。我們為了詳細探討三元 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數，而使用幾何結構最佳化方法定量的計算出三元 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料的晶格常數與 x 之間是一個非線性比例關係，同時我們也會提出線性與非線性比例關係間的偏異。接下來分別利用線性與非線性關係的晶格常數計算不同濃度的能帶間隙與能帶間隙彎曲參數，並探討對於 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結構材料特性轉換點的影響。

3.3 模擬結果與分析

在模擬計算過程中為了提升精確度與可靠度，就必須針對人為選擇參數進行收斂性測試，也就是要以較精細的參數去計算所要的物理量，直到這物理量的變化程度在我們所需的精確度範圍內為止。本文將對截止動能做收斂性測試，模擬計算 zincblende 結構之氮化鋁及氮化鎵在不同截止動能下，以其晶格常數與總能做為收斂性測試的依據。測試結果如表 3.1 所示，當截止動能增加時，氮化鋁及氮化鎵的晶格常數與總能並非趨近於一個穩定值，而是在某一個範圍內變動。就表 3.1 中所示氮化鋁的部份，當截止動能為 350 eV 時，氮化鋁的晶格常數與總能就已經達到穩定的狀態。而氮化鎵的部份，當截止動能為 400 eV 時，氮化鎵的晶格常數與總能也已經達到穩定的狀態。由於氮

化鎵的晶格常數大於氮化鋁，因此氮化鎵需要較大的截止動能才能使得晶格常數與總能有較佳的收斂結果。基於以上的測試結果，可發現對 zincblende 結構的三元氮化物而言，晶格常數越大的化合物需要越大的截止動能以獲得更準確的結果。

表 3.1、氮化鋁及氮化鎵在不同截止動能下所得晶格常數與總能。

Cutoff energy (eV), AlN	250	300	350	400	450
Lattice constant (Å)	4.312	4.311	4.309	4.309	4.309
Total energy (eV)	1326.34	1326.57	1326.58	1326.61	1326.64
Cutoff energy (eV), GaN	300	350	400	450	500
Lattice constant (Å)	4.472	4.463	4.462	4.462	4.462
Total energy (eV)	9310.96	9311.20	9311.22	9311.26	9311.28

使用不同虛位勢計算方法需要的截止動能也不相同。根據與本文類似的研究，不同的虛位勢方法用來計算氮化鎵的能帶結構需要不同的截止動能：BHS scheme 所使用的值為 3200 eV (240 Ry) [14]，Troullier-Martins scheme 所使用的值為 810 eV (60 Ry) [15]，至於本文所使用的 ultrasoft scheme 所需要的值只有 218 eV (16.2 Ry) [16]。因此，對於 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料，使用截止動能值為 400 eV 是相當足夠的。相當於計算品質 precise 之截止動能，每個原子的誤差需在 0.1 eV 之內，可以得到相當準確的計算結果。其所使用的 grid mesh 為 $24 \times 24 \times 24$ ，而

對於布里淵區作積分之 k 點個數設為 5。

在決定了截止動能之後，開始利用幾何結構最佳化方法計算本節要模擬的二元結構氮化鋁與氮化鎵的晶格常數，將計算結果與其他學者的晶格常數值整理於表 3.2 [17–23]。其中氮化鋁經由計算所得的晶格常數(4.309 Å)相當接近實驗值(4.38 Å) [22]，誤差為-1.62%；而氮化鎵經由計算所得的晶格常數(4.462 Å)亦相當接近實驗值(4.5 Å) [23]，誤差為-0.84%。

表 3.2、不同計算方法所得之氮化鋁及氮化鎵的晶格常數值。

	AlN, a (Å)	GaN, a (Å)
This work	4.309	4.462
LDA-MTO [17]	4.32	4.46
LDA-LMTO [18]	4.345	4.464
PWPP [19]	4.342	4.46
PPPW [20]	4.31	4.518
LMTO-ASA [21]	4.37	4.46
EXPT.	4.38 [22]	4.5 [23]

氮化鋁鎵材料原子間的濃度不僅對於物理特性是一項很重要的因素，對於長晶過程也有相當程度的影響。一般而言， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數被認為與鋁濃度變化呈線性的關係，也就是遵守 Vegard's law 的關

係式。本節我們將探討 zincblende 結構 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數在基態狀態 273 K 下遵守 Vegard's law 的正確性。分別探討鋁濃度為 0、0.25、0.5、0.75 及 1。計算所得之晶格常數值列於表 3.3，由表 3.3 中的資料可以看出晶格常數 a 的值隨著鋁濃度的增加而減小。由於鋁原子的體積小於鎵原子，因此當 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中鋁濃度增加時，氮化鋁鎵的晶格常數會變的較小。

表 3.3、Zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a 。

Lattice constant a of zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	Aluminum composition, x				
	0	0.25	0.5	0.75	1
Lattice constant (Å)	4.462	4.425	4.385	4.349	4.309

分析 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 之晶格常數 a 與鋁濃度的關係，我們計算其相對於 Vegard's law 的偏異值，可由式(1)做迴歸分析：

$$a(x) = x \cdot a_{\text{AlN}} + (1-x) \cdot a_{\text{GaN}} - \delta_a \cdot x \cdot (1-x) \quad , \quad (1)$$

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a 與濃度呈函數關係以 $a(x)$ 標示， a_{AlN} 為 AlN 的晶格常數 a ； a_{GaN} 為 GaN 的晶格常數 a ； δ_a 為晶格常數 a 相對於 Vegard's law 的偏異係數。從幾何結構最佳化計算求得的晶格常數以式(1)做迴歸分析可得偏異係數 δ_a 為 -0.003 \AA 。由實驗室同學勝宏與正洋根據相同方法，對 wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 計算所得晶格常數之偏異係數 δ_a

為 -0.04 \AA 與 δ_c 為 -0.125 \AA 。我們可以發現 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 晶格常數的偏異程度相對於 wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 是比較不明顯的，之後接著探討晶格常數的偏異程度對能帶結構的影響

我們分別利用由幾何結構最佳化計算所求得的晶格常數和遵守 Vegard's law 的晶格常數，進行不同濃度的能帶結構計算。圖 3.3 與圖 3.4 分別為 zincblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 與 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 經由 CASTEP 計算之能帶結構圖，由幾何結構最佳化之晶格常數求得。大部份學者認為使用 LDA 的計算方式對於價電帶部份的計算結果相當準確，而對於導電帶的部份則會有低估的情形，因此會導致能帶間隙被低估的現象。為了修正能帶間隙被低估的情況，我們將導電帶的能帶向上平移，使得氮化鋁及氮化鎵之能帶間隙修正至與實驗值(5.94 eV [3]與 3.3 eV [3]) 相符合，而介於氮化鋁及氮化鎵之間的不同鋁濃度的三元化合物，則是根據氮化鋁及氮化鎵的修正值做線性的修正。

圖 3.3 中 zincblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 的直接能帶間隙為 3.874 eV ，而圖 3.4 中 zincblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 的直接能帶間隙為 5.165 eV 。在圖 3.3 中 Γ 點上導電帶最低點標示為 Γ_{zb} ，是由二元氮化鋁與氮化鎵 primitive unit cell 的 Γ 點導電帶最低點所貢獻，而圖 3.3 中 Γ 點上導電帶次低點標示為 X_{zb} ，是由二元氮化鋁與氮化鎵 primitive unit cell 的 X 點導電帶最低點所貢獻。從模擬結果可以看出當設計的 supercell 結構大於 primitive unit cell 時，則該晶胞能帶結構的 X 點會產生摺疊的現象並出現在 conventional unit cell 的 Γ 點[1,2]。

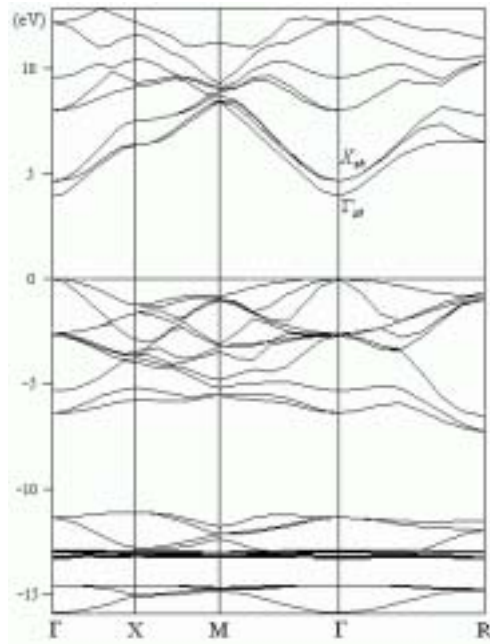


圖 3.3、Znblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 經由 CASTEP 計算之能帶結構圖。

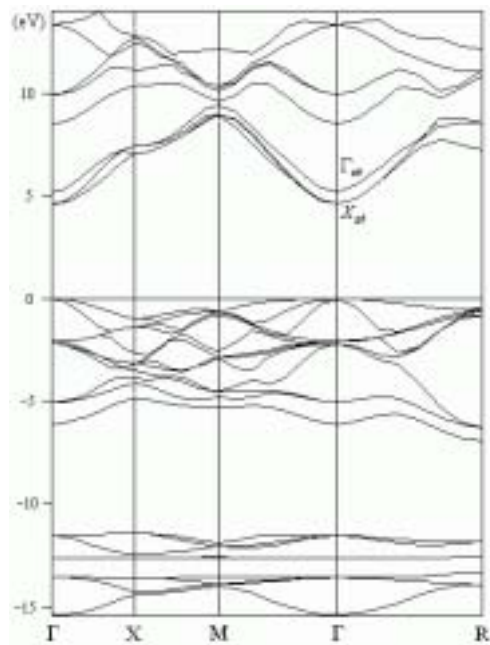


圖 3.4、Znblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 經由 CASTEP 計算之能帶結構圖。

圖 3.5 (a)是 zincblende AlN primitive unit cell 在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度(Orbital density), 分佈包圍整個 N 原子。圖 3.5 (b)為 zincblende AlN primitive unit cell 在 X 點導電帶最低點的 orbital density, 分佈在 Al 原子所圍成之四面體的中間區域。

圖 3.6 (a)是 zincblende GaN primitive unit cell 在 Γ 點導電帶最低點的 orbital density, 分佈包圍整個 N 原子。圖 3.6 (b)為 zincblende GaN primitive unit cell 在 X 點導電帶最低點的 orbital density, 分佈包圍整個 N 原子與 Ga 原子所圍成之四面體的中間區域。

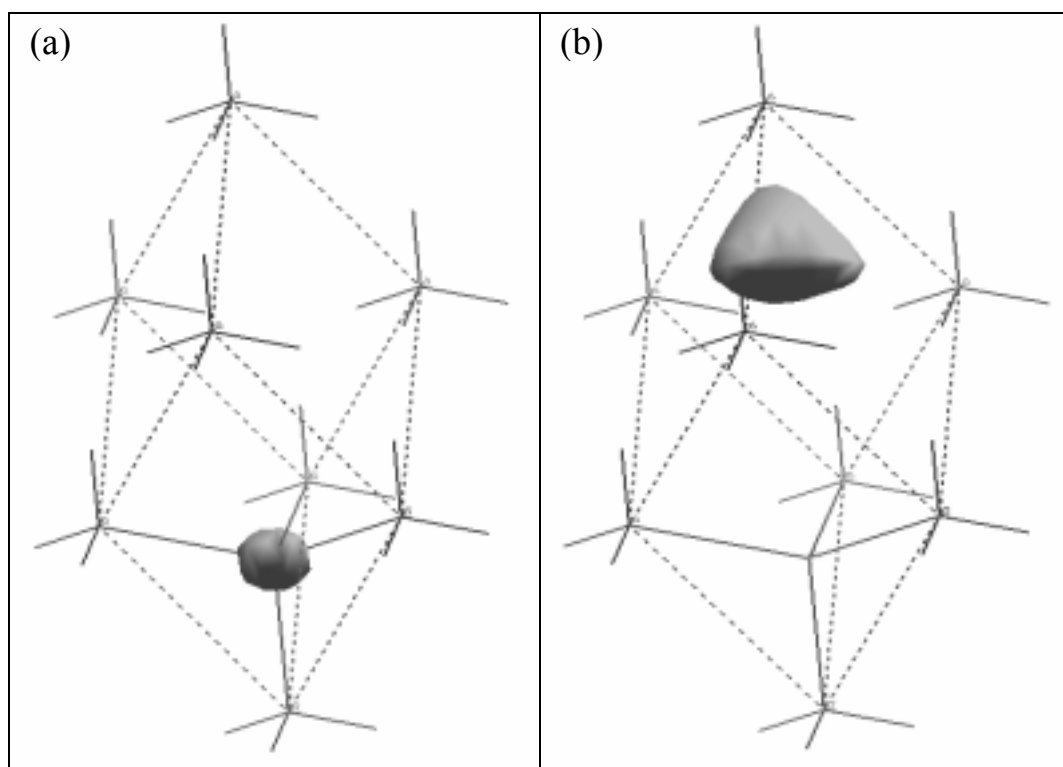


圖 3.5、Zincblende AlN primitive unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度分佈；(b)在 X 點導電帶最低點的軌域密度分佈。

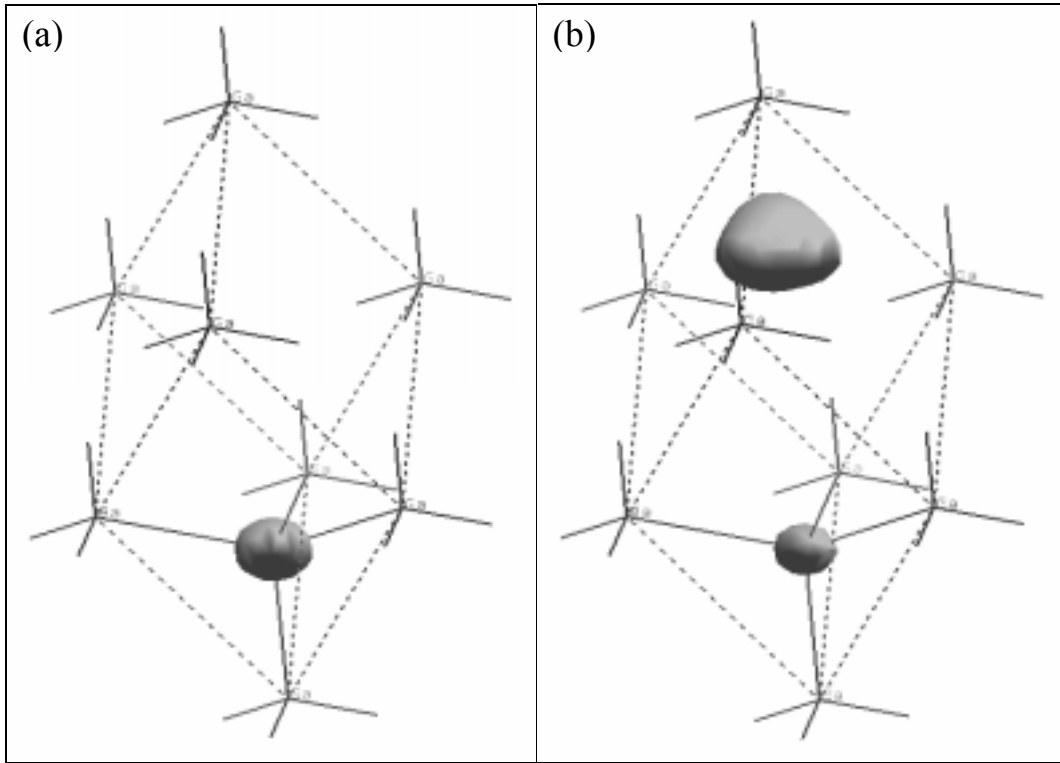


圖 3.6、Znblende GaN primitive unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度分佈；(b)在 X 點導電帶最低點的軌域密度分佈。

圖 3.7 (a)為 zincblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ conventional unit cell 在 Γ 點導電帶最低點的 orbital density，由圖 3.5 (a)、圖 3.6 (a)的波函數所貢獻；圖 3.7 (b)為 zincblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ conventional unit cell 在 Γ 點導電帶次低點的 orbital density，是由圖 3.5 (b)、圖 3.6 (b)的波函數所貢獻。

圖 3.8 (a)為 zincblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ conventional unit cell 在 Γ 點導電帶最低點的 orbital density，由圖 3.5 (b)、圖 3.6 (b)的波函數所貢獻；圖 3.8 (b)為 zinc-blende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ conventional unit cell 在 Γ 點導電帶次低點的 orbital density，是由圖 3.5 (a)、圖 3.6 (a)的波函數所貢獻。

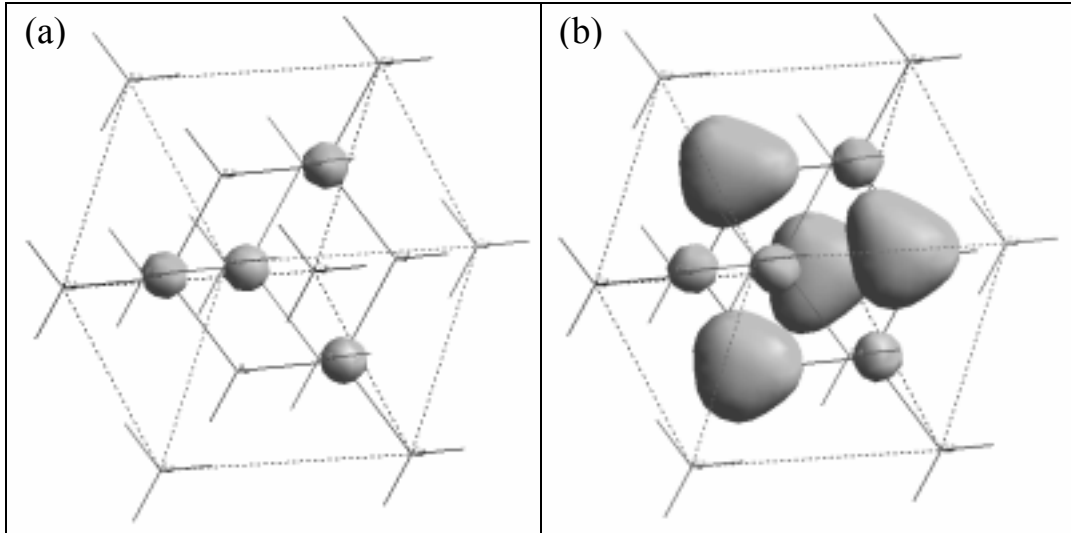


圖 3.7、Znblende $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ conventional unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度分佈；(b)在 Γ 點導電帶次低點的軌域密度分佈。

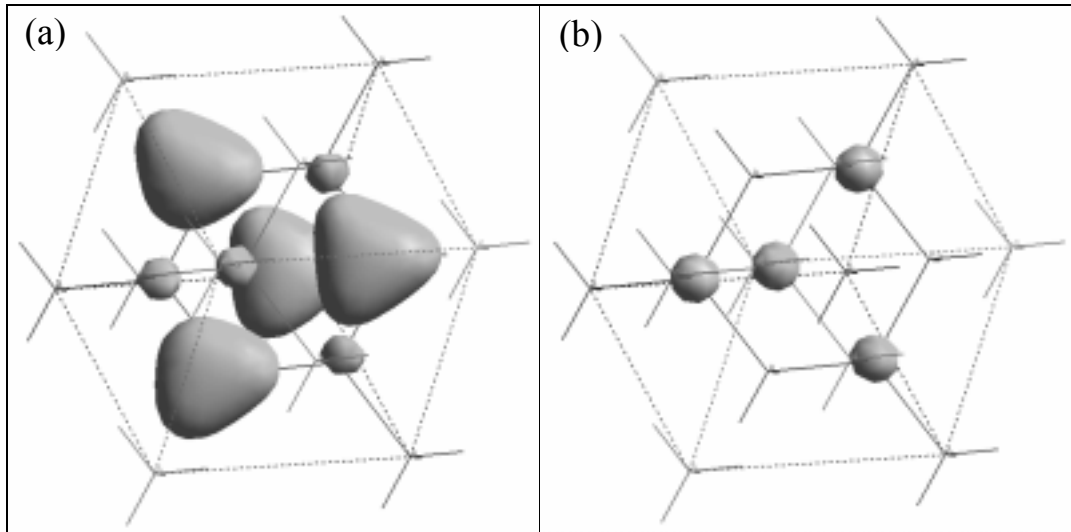


圖 3.8、Znblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ conventional unit cell (a)在 Γ 點導電帶最低點的軌域密度分佈；(b)在 Γ 點導電帶次低點的軌域密度分佈。

在圖 3.8 (a)中發現 zincblende $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ conventional unit cell 的 Γ 點導電帶最低點是從 zincblende AlN primitive unit cell 的 X 點導電帶最低點所褶疊回來的，說明隨著 Al 濃度的增加， $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 會由直接能隙材料逐漸轉變為間接能隙材料。

表 3.4 所示為 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同鋁濃度下的能帶間隙值。標示“Nonlinear”為藉由幾何結構最佳化計算之晶格常數而求得之能帶間隙；標示“Linear”為藉由 Vegard’s law 之晶格常數而求得之能帶間隙。

表 3.4、Zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 在不同鋁濃度下的能帶間隙值。

Material	Linear band gap energy (eV)		Nonlinear band gap energy (eV)	
	Direct	Indirect	Direct	Indirect
GaN	3.300	4.653	3.300	4.653
$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	3.879	4.636	3.874	4.636
$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	4.393	4.599	4.466	4.668
$\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	5.177	4.630	5.165	4.629
AlN	5.940	4.617	5.940	4.617

在 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結構中線性與非線性之直接與間接能帶間隙和鋁濃度的關係如圖 3.9 所示，由兩個二元氮化物的線性組合並無法準確描述不同鋁濃度下的能帶間隙值。我們將以式(2)對圖 3.9 中的能帶間隙值做迴歸分析[24]：

$$E_g(x) = x \cdot E_{g,\text{AlN}} + (1-x) \cdot E_{g,\text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x) , \quad (2)$$

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙值以 $E_g(x)$ 表示, $E_{g,\text{AlN}}$ 表示氮化鋁的能帶間隙值, $E_{g,\text{GaN}}$ 表示氮化鎵的能帶間隙值, b 為 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙彎曲參數。

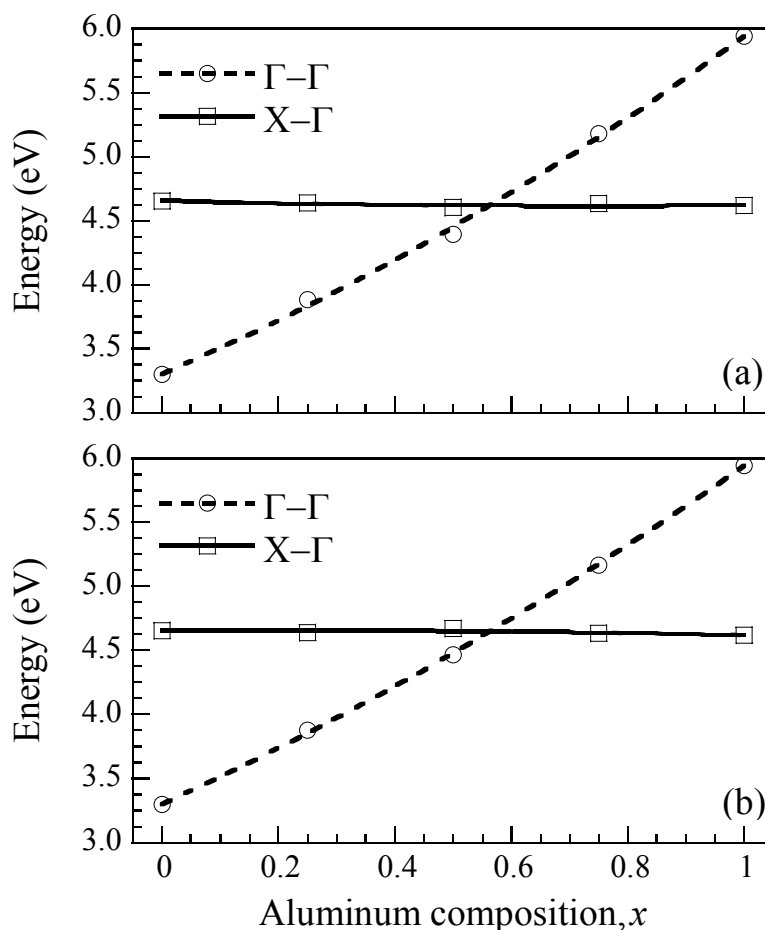


圖 3.9、(a)線性能帶間隙；(b)非線性能帶間隙對氮化鋁鎵的鋁濃度的關係圖。

我們由式(2)做迴歸得到能帶間隙的彎曲參數值如下所示：由遵守 Vegard's law 之晶格常數，再計算的直接與間接能帶間隙彎曲參數分別為 0.687 ± 0.106 eV 與 0.073 ± 0.035 eV，得到當鋁濃度 0.559 能帶間隙值為 4.604 eV 時，材料特性由直接能隙轉換為間接能隙；使用幾何結

構最佳化方法求得之晶格常數，再計算的直接與間接能帶間隙彎曲參數分別為 0.574 ± 0.034 eV 與 -0.055 ± 0.038 eV，得到當鋁濃度 0.564 能帶間隙值為 4.646 eV 時，材料特性由直接能隙轉換為間接能隙。由模擬結果發現 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中鋁濃度大於 0.56 左右，會從直接能隙轉換為間接能隙材料，和其他學者所得結果相似[1,25]。

3.4 結論

本節根據第一原理來計算 zincblende 氮化鋁鎵的結構與能帶間隙特性。根據模擬計算所得之結果發現晶格常數 a 相對於 Vegard's law 的偏異係數為 -0.003 Å。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得能帶間隙值有些微的差異。對於能帶間隙值的差異可以用能帶間隙彎曲參數表示為：由遵守 Vegard's law 之晶格常數，再計算的直接與間接能帶間隙彎曲參數分別為 0.687 ± 0.106 eV 與 0.073 ± 0.035 eV，得到當鋁濃度 0.559 能帶間隙值為 4.604 eV 時，材料特性由直接能隙轉換為間接能隙；使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數，再計算的直接與間接能帶間隙彎曲參數分別為 0.574 ± 0.034 eV 與 -0.055 ± 0.038 eV，得到當鋁濃度 0.564 能帶間隙值為 4.646 eV 時，材料特性由直接能隙轉換為間接能隙。由模擬結果發現 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中鋁濃度大於 0.56 左右，會從直接能隙轉換為間接能隙材料，和其他學者所得結果相似。

參考文獻：

- [1] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, “Electronic structure and equilibrium properties of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys,” *Phys. Rev. B* **48**, pp. 17841–17847 (1993).
- [2] B. K. Agrawal, S. Agrawal, P. S. Yadav and S. Kumar, “Ab initio calculation of electronic properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ alloys,” *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, pp. 1763–1775 (1997).
- [3] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller and F. Bechstedt, “Lattice parameter and energy band gap of cubic $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ quaternary alloys,” *Appl. Phys. Lett.* **83**, pp. 890–892 (2003).
- [4] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, “Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B* **59**, pp. 5521–5535 (1999).
- [5] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium 3*d* electron in GaN using the plane-wave pseudopotential method,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 2159–2165 (1994).
- [6] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya and R. H. Nobes, “Electronic structure, properties, and

- phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study,” *Int. J. Quantum Chem.* **77**, pp. 895–910 (2000).
- [7] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B* **41**, pp. 7892–7895 (1990).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, “Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.* **137**, pp. A1697–A1705 (1965).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.* **140**, pp. A1133–A1138 (1965).
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B* **54**, pp. 11169–11186 (1996).
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.* **64**, pp. 1045–1097 (1992).
- [12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B* **13**, pp. 5188–5192 (1976).
- [13] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, “Special points for Brillouin-zone

- integrations—a reply,” Phys. Rev. B **16**, pp. 1748–1749 (1977).
- [14] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium $3d$ electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method,” Phys. Rev. B **50**, pp. 2159–2165 (1994).
- [15] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, “Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN,” Phys. Rev. B **50**, pp. 8067–8070 (1994).
- [16] J. Furthmüller, P. Käckell and F. Bechstedt, “Extreme softening of Vanderbilt pseudopotentials: General rules and case studies of first-row and d -electron elements,” Phys. Rev. B **61**, pp. 4576–4587 (2000).
- [17] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, “Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN,” Phys. Rev. B **53**, pp. 16310–16326 (1996).
- [18] M. van Schilfgaarde, A. Sher and A.-B. Chen, “Theory of AlN, GaN, InN and their alloys,” J. Cryst. Growth **178**, pp. 8–31 (1997).
- [19] A. F. Wright and J. S. Nelson, “Explicit treatment of the gallium $3d$ electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method,” Phys. Rev. B **50**, pp. 2159–2165 (1994).
- [20] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, “Density-functional calculations

- for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B* **59**, pp. 5521–5535 (1999).
- [21] N. E. Christensen and I. Gorczyca, “Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 4397–4415 (1994).
- [22] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman, and J. E. Sundgren, “Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction,” *Appl. Phys. Lett.* **60**, pp. 2491–2493 (1992).
- [23] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, “Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon,” *J. Appl. Phys.* **71**, pp. 4933–4943 (1992).
- [24] K. Osamura, S. Naka and Y. Murakami, “Preparation and optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin films,” *J. Appl. Phys.* **46**, pp. 3432–3437 (1975).
- [25] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand and R. A. Abram, “Band-gap and k.p. parameters for GaAlN and GaInN alloys,” *J. Appl. Phys.* **86**, pp. 3768–3772 (1999).

第四章 結論

首先介紹第一原理所根據的密度泛函理論，利用 Bloch 定理處理週期性的波函數問題，將無限多個單電子簡化為只要考慮單位晶格電子的計算。使用無限平面波基底來展開波函數，將貢獻小的高動能項省略，只留下重要的低動能項。利用虛位勢的觀念來取代原子真實的庫侖位能，這樣我們就不必去處理內層電子效應，只要處理價電子的部份。然而多電子間的交換相干能，則利用 LDA 近似方式，如此一來將可以明顯的減少計算量。對模擬軟體 CASTEP 中影響計算代價的因素作討論，包含模型大小的選擇、虛位勢的選擇、近似方法的選擇、截止動能的選擇及布里淵區積分時 k -point 數目的選擇。

在 2.1 節的研究結果顯示，zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的晶格常數 a 相對於 Vegard's law 的偏異係數為 -0.004 \AA 。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得上價電帶厚度與能帶間隙值皆有些微的差異。對於能帶間隙值的差異可以由能帶間隙彎曲參數表示為：使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數，再計算的能帶間隙彎曲參數為 $1.890 \pm 0.097 \text{ eV}$ ；由遵守 Vegard's law 之晶格常數，再計算的能帶間隙彎曲參數為 $1.857 \pm 0.093 \text{ eV}$ 。此一研究成果已經發表於 2004 年 7 月 Optics Communications, Vol. 237, pp. 363–369。

於 2.2 節中我們討論 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙彎曲參數與化合物的濃度呈函數關係。利用線性關係對模擬計算所得到會隨化合物濃

度變化的能帶間隙彎曲參數做迴歸，得到與化合物濃度呈一次線性關係的結果 $b(x) = (0.44 \cdot x + 1.90)$ eV，且我們也利用二式項對模擬計算所得到的整條 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 能帶間隙值做迴歸，得到一個固定的能帶間隙彎曲參數 2.09 eV。從我們模擬計算所得到的結果顯示，能帶間隙彎曲函數比固定的能帶間隙彎曲參數更能精確的描述整條 zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的能帶間隙值。

在第三章中探討 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的結構。模擬結果顯示晶格常數 a 相對於 Vegard's law 的偏異係數為 -0.003 \AA 。此非線性之晶格常數與遵守 Vegard's law 之晶格常數使得能帶間隙值有些微的差異。對於能帶間隙值的差異可以用能帶間隙的彎曲參數表示為：由遵守 Vegard's law 之晶格常數，再計算的直接與間接能帶間隙彎曲參數分別為 $0.687 \pm 0.106 \text{ eV}$ 與 $0.073 \pm 0.035 \text{ eV}$ ，得到當鋁濃度 0.559 能帶間隙值為 4.604 eV 時，材料特性由直接能隙轉換為間接能隙；使用幾何結構最佳化方法求得之晶格常數，再計算的直接與間接能帶間隙彎曲參數分別為 $0.574 \pm 0.034 \text{ eV}$ 與 $-0.055 \pm 0.038 \text{ eV}$ ，得到當鋁濃度 0.564 能帶間隙值為 4.646 eV 時，材料特性由直接能隙轉換為間接能隙。由模擬結果發現 zincblende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中鋁濃度大於 0.56 左右，會從直接能隙轉換為間接能隙材料，和其他學者所得結果相似。

附錄一 已發表之相關論文

1. Yen-Kuang Kuo, Bo-Ting Liou, Sheng-Horng Yen, and **Han-Yi Chu**, 2004, “Vegard’s law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,” Optics Communications, Vol. 237, Issues 4–6, pp. 363–369. (SCI, EI)
2. Man-Lin Tu, Sheng-Horng Yen, Cheng-Yang Lin, **Han-Yi Chu**, and Yen-Kuang Kuo, 2003, “Numerical study on the optical properties of a 655-nm AlGaInP vertical-cavity surface-emitting laser for PMMA-d8 optical fiber communication,” 2003 年中華民國物理年會, paper PD28.
3. 陳俊榮、屠嫚琳、**朱漢義**、郭艷光、劉柏挺, 2003, “應力與氧化層結構對磷化鋁鎵銻 650 nm 面射型雷射的影響”, 2003 年台灣光電科技研討會, paper PA2-17, OPT’03 Proceedings III, pp. 110-112.
4. 顏勝宏、林文偉、林正洋、**朱漢義**、郭艷光、劉柏挺, 2002, “應力對 zinc-blende 氮化鋁銻 bowing parameter 的影響”, 2002 年台灣光電科技研討會, paper PA-31, OPT’02 Proceedings III, pp. 91–93.