

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.05.017

Mg 掺杂 GaN 结构及电子结构的理论研究

王海燕¹, 李旭升¹, 李 丹², 姚彦文¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003; 2. 攀枝花学院材料工程学院, 攀枝花 617000)

摘要: 采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法研究了金属元素 Mg 掺杂 GaN 的结构及电子结构性质. 计算金属 Mg 分别替换 Ga 和 N 原子后体系的结合能, 得到 Mg 原子更容易替换 Ga 原子, 与他人的结果一致. 掺杂后晶格常数 a 和 c 反而略有增大, 并且高压下的情况是类似的. Mg 掺杂后 GaN 电子结构显示掺杂使得 GaN 带隙略有增加, 压强从 0 增加到 20 GPa, 掺杂前后带隙值分别增大约 39.1% 和 38.4%.

关键词: 掺杂; 高压; 带隙; 第一性原理

中图分类号: O521+.2

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2017)05-0997-04

Theoretical study on structure and electronic structure of GaN doped with Mg

WANG Hai-Yan¹, LI Xu-Sheng¹, LI Dan², YAO Yan-Wen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Materials Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The structure and electronic structure properties of GaN doped with Mg are studied by plane-wave pseudopotential density functional theory method. By calculating the binding energy of systems with Mg replacing the Ga and N atoms respectively, it is easier for Mg atoms to replace the Ga atoms, which is consistent with the results of others. The lattice constants a and c are slightly increased after doping, and the case under high pressure is similar. With the pressure increasing from 0 to 20 GPa, the band gaps of the GaN and the doped-GaN increase by about 39.1% and 38.4%, respectively.

Keywords: Doping; High pressure; Band gap; First-principles

1 引言

以氮化镓(GaN)为代表的宽禁带材料,是继 Si 和 GaAs 之后的第三代半导体,是研制微电子器件、光电子器件的新型半导体材料. 它具有宽的直接带隙、强的原子键、化学稳定性好(几乎不被任何酸腐蚀)、高热导率、难压缩和强的抗辐照能力等特性,被认为是最有前途的宽带隙半导体材料^[1].

掺杂被认为是改善半导体性能的一种有效途径^[2, 3]. 理论计算发现金属元素 Mn, Cr 或 V 掺杂有可能使得 GaN 的居里温度(T_C)高于室温^[4-7],

这一预言引起了人们的广泛关注. 对理想半导体掺杂可以使其性能得到更好的应用,比如金属 Al 掺杂到 GaN 晶体中可使得光学带隙在 3.42~6.20 eV (300 K 时)范围变化,使得其发射波长覆盖整个可见光区及部分紫外线区;金属 Mg 掺杂到 GaN 晶体中可得到 p 型 GaN, p 型 GaN 的实现解决了制造 GaN 发光器件的一个难题. 实际上,金属元素掺杂 GaN,不论在实验上还是在理论上都有大量的研究. 邢等人^[8]利用广义梯度近似(GGA)研究了 Mn 掺杂 GaN 的电子结构和光学性能,结果表明, Mn 掺杂 GaN 使得 Mn3d 与 N2p

收稿日期: 2017-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(11404099); 河南理工大学杰出青年基金(J2014-05)

作者简介: 王海燕(1980-), 女, 博士, 主要研究方向为新材料物性研究.

通讯作者: 李旭升. E-mail: lxswhy@126.com

轨道杂化,产生自旋极化杂质带,材料表现为半金属性,非常适于自旋注入,说明该种材料是实现自旋电子器件的理想材料. 孙等人^[9]采用同样的方法研究了 Zn 掺杂 GaN 电子结构及光学性能.

实验上发现通过 Mg 掺杂可以提高样品中空穴的迁移率. 然而至今如何获得高掺杂浓度和高质量的 p 型 GaN,搞清楚 Mg 掺杂对 GaN 性质影响的微观机制,仍是热点问题. 微观上 Mg 掺杂的占位问题,以及掺杂对 GaN 结构及电子结构性质的影响等相关研究报道较少,这些问题有助于我们更好地分析实验结果. 因此,本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,对 Mg 掺杂纤锌矿结构的 GaN 进行了研究,详细分析了 Mg 掺杂占位,掺杂体系的结构性质,以及能带结构. 对 Mg 掺杂后影响 GaN 的结构和电学性质进行了理论解释,为实验提供了理论依据.

2 计算方法

文中计算采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法,平面波截断能为 350 eV,交换关联能采用广义梯度近似(GGA),交换关联势取 Perdew Burke Ernzerhof (PBE)^[10]形式. 采用超软赝势^[11], Ga 和 N 的价电子分别取为 $3d^{10} 4s^2 4p^1$ 和 $2s^2 2p^3$,其他轨道电子视为芯电子. 布里渊区采用 $9 \times 9 \times 6$ Monkhorst-Pack^[12]形式的特殊 K 点,自洽计算时总能量收敛设为 1.0×10^{-6} eV/atom.

3 结果与讨论

3.1 计算模型

通常来讲,晶格取代和间隙填充是掺杂原子在掺杂体系中的两种位置. 在此研究过程中,由于掺杂原

子 Mg 半径较大,较难形成间隙填充,所以通常是以晶格取代形式为主的掺杂. 为了判断掺杂原子 Mg 是优先占据 GaN 体系中 Ga 原子还是 N 原子的位置,我们分别计算两种掺杂体系的结合能,结合能的差值(E_b)可以反映掺杂原子的占位情况. (E_b 如下式:

$$(E_b = E_b(\text{GaN} \rightarrow \text{Ga}_8\text{N}_7\text{Mg}) - E_b(\text{GaN} \rightarrow \text{Ga}_7\text{N}_8\text{Mg}) = [E_{\text{tot}}(\text{Ga}_8\text{N}_7\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ga}_8\text{N}_8) - [E_{\text{tot}}(\text{Ga}_7\text{N}_8\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ga}_8\text{N}_8) + E_{\text{tot}}(\text{Ga}) - E_{\text{tot}}(\text{N})] = E_{\text{tot}}(\text{Ga}_8\text{N}_7\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ga}_7\text{N}_8\text{Mg}) - E_{\text{tot}}(\text{Ga}) + E_{\text{tot}}(\text{N})$$

下标 b 和 tot 分别表示体系的结合能和总能, $E_{\text{tot}}(\text{Ga})$, $E_{\text{tot}}(\text{N})$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{Mg})$ 分别表示独立 Ga, N 原子和掺杂 Mg 原子的能量. 我们分别计算 Ga 和 N 原子被掺杂原子 Mg 取代的体系总能量以及独立原子的能量,从而可以得到两种掺杂体系的结合能差值约为 17.37 eV,也就是说掺杂原子替换 Ga 原子时的结合能更低,即掺杂原子更容易占据 Ga 原子的位置,这与理论计算和实验结果一致^[13, 14]. 因此,选择用 Mg 原子替换 Ga 原子的掺杂模型进行计算. 掺杂体系为 $(2 \times 2 \times 1)$ 超晶胞,对应的掺杂浓度为 6.25%.

3.2 掺杂体系的结构性质

为了研究掺杂对 GaN 结构性质的影响,计算了不同压力下掺杂前后体系的晶格常数 a 和 c ,如图 1(a) 和图 1(b) 所示. 出现这一反常现象的主要原因是形成 Mg-N 键键长(0.206 nm)和远离 Mg 的 Ga-N 键键长(0.198 nm)都比 Ga-N 键的平均值(0.196 nm)长,高压下的情况是类似的. 此外, Mg^{2+} 替代 Ga^{3+} 造成了晶格畸变,从而导致残余应力的产生,使得掺杂体系的能量升高,体积增大,所以它的晶胞参数稍微有些增大.

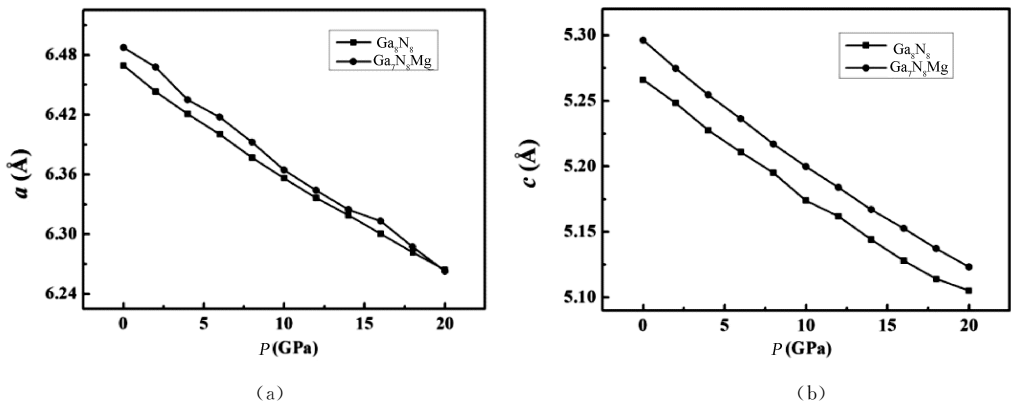


图 1 不同压力下掺杂前后体系的晶格参数 a (a) 和 c (b)

Fig. 1 The calculated lattice parameters a (a) and c (b) of GaN and the doped-GaN under different pressures.

3.3 掺杂体系的微观电子结构

图 2 给出了零压下金属元素 Mg 掺杂前后 GaN 晶体的能带结构图. 从图 2(a)中可以看出, 掺杂前 GaN 是直接带隙半导体, 导带底与价带顶都位于布里渊区的 G 点上, 禁带宽度为 1.61 eV,

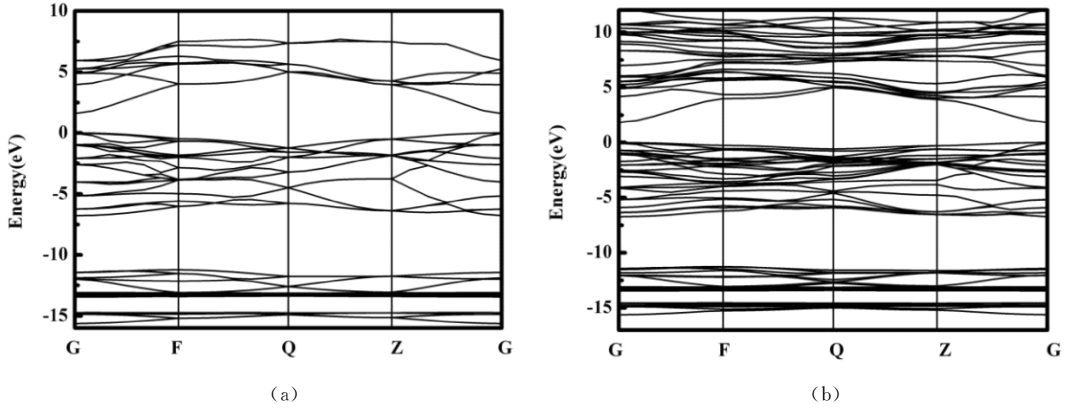


图 2 零压下 GaN 掺杂前(a)和掺杂后(b)的能带结构图

Fig. 2 Electronic band structures for GaN (a) and doped-GaN (b) under the zero pressure.

图 2(b)是零压下金属 Mg 掺杂浓度为 6.25% 的 GaN 体系的能带结构图. 与图 2(a)中掺杂前 GaN 的能带结构图相比, 掺杂金属元素 Mg 后, 晶体的价带、导带的数量明显增多、变密, 导带底和价带顶都位于 G 点, 仍然为直接带隙半导体. 带隙宽度为 1.742 eV, 掺杂后带隙变大.

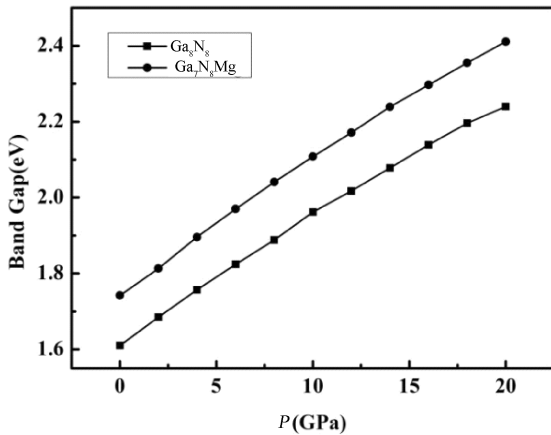


图 3 掺杂前后 GaN 体系的带隙与压强的关系

Fig. 3 The relationship between band gap of GaN or doped GaN and pressure.

图 3 给出了不同压力下掺杂前后 GaN 体系的带隙值. 由图可以看出, Mg 掺杂 GaN 后使得带隙变大, 并且带隙均随着压强的增大而增大, 压强从 0 增加到 20 GPa, 掺杂前后带隙值分别增大 39.1% 和 38.4%. 说明压强使得 GaN 晶体的绝缘性增强. 带隙随着压强的增大而增大, 主要由于晶体材料中原子间距离减小, 电子云重叠程度增大,

均小于实验值 3.39 eV, 与邢海英^[15]和 Pugh^[16]等人的计算结果一致. 由于在计算中采用的密度泛函理论是基态理论, 而能隙属于激发态, 因此, 带隙结果偏低是采用该理论计算时普遍存在的现象.

电荷之间的相互作用增强, 导致晶体材料中的原子之间由离子键向共价键转变, 带隙变大, 绝缘性增强^[17].

4 结 论

采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法研究了金属元素 Mg 掺杂对 GaN 性质的影响. 晶格取代和间隙填充是掺杂原子在掺杂体系中的两种位置, 由于掺杂原子 Mg 半径较大, 较难形成间隙填充, 所以通常是以晶格取代的形式掺杂. 通过计算金属 Mg 掺杂分别替换 Ga 和 N 原子后体系结合能的变化, 得到 Mg 原子更容易替换 Ga 原子, 与他人的结果一致.

计算了不同压力下掺杂前后体系的晶格常数 a 和 c , 掺杂后晶格常数 a 和 c 略有增大, 并且高压下的情况是类似的, 这主要是由掺杂后形成 Mg-N 键键长比掺杂前原子之间的平均键长长导致的. 另外, 掺杂造成了晶格畸变, 使得掺杂体系的能量升高, 体积增大. 通过对 Mg 掺杂前后 GaN 电子结构的计算发现, 掺杂使得 GaN 带隙略有增加, 且带隙均随着压强的增大而增大, 压强从 0 增加到 20 GPa, 掺杂前后带隙值分别增大 39.1% 和 38.4%.

参考文献:

[1] 谢长坤, 徐法强, 邓锐, 等. GaN(0001)表面的电子

- 结构研究[J]. 物理学报, 2002, 51: 2606.
- [2] 周殿凤, 陈红霞, 庄国策. C 掺杂 ZnS 纳米线电子性质和磁性质[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1307.
- [3] 张春红, 张忠政, 邓永荣, 等. 稀土(Sc、Y、La)掺杂 CdS 光电性质的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 108.
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferro-magnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287: 1019.
- [5] Dietl T, Ohno H, Matsukura F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 195205.
- [6] Crooker S A, Furis M, Lou X, *et al.* Imaging spin transport in lateral ferromagnet/semiconductor structures [J]. *Science*, 2005, 309: 2191.
- [7] Van Schilfgaarde M, Mryasov O N. Anomalous exchange interactions in III-V dilute magnetic semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 233205.
- [8] 邢海英, 范广涵, 赵德刚, 等. Mn 掺杂 GaN 电子结构和光学性质研究 [J]. 物理学报, 2008, 57: 6513.
- [9] 孙美玉, 曾江斌, 张伟, 等. Zn 掺杂 GaN 电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. 鲁东大学学报, 2012, 28: 322.
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [11] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892.
- [12] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188.
- [13] Larson P, Lambrecht W, Chantis A, *et al.* Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+ U approach: importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 045114.
- [14] 李倩倩, 郝秋艳, 李英, 等. 稀土元素(Ce, Pr)掺杂 GaN 的电子结构和光学性质的理论研究[J]. 物理学报, 2013, 62: 017103.
- [15] Xing H Y, Fan G H, Zhang Y, *et al.* First principle study of Mg, Si and Mn co-doped GaN [J]. *Acta Phys Sin*, 2009, 58: 450.
- [16] Push S K, Dugdale D J, Brand S, *et al.* Electronic structure calculations on nitride semiconductors [J]. *Semicond Sci Technol*, 1999, 14: 23.
- [17] Ramzan M, Hussain T, Ahuja R. High pressure phase determination and electronic properties of lithiummamidoborane [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 111902.