

# GaN 中与 C 和 O 有关的杂质能级第一性原理计算\*

沈耀文 康俊勇

(厦门大学物理系 厦门 361005)

(2001 年 6 月 20 日收到, 2001 年 8 月 22 日收到修改稿)

用局域密度泛函线性丸盒轨道大型超原胞方法(32 个原子),对纯纤锌矿结构的 GaN 用调节计算参数(如原子球与“空球”的占空比)在自洽条件下使  $E_g$  的计算值(3.23eV)接近实验值(3.5eV).然后以原子替代方式自洽计算杂质能级在  $E_g$  中的相对位置.模拟计算了六角结构 GaN 中自然缺陷以及与 C 和 O 有关的杂质能级位置,包括其复合物.计算结果表明,单个缺陷如镓空位  $V_{Ga}$ 、氮空位  $V_N$ 、氧代替氮  $O_N$ 、炭代替氮  $C_N$ 、炭代替镓  $C_{Ga}$  等与已有的计算结果基本一致.计算结果表明杂质复合物会导致单个杂质能级位置的相对变化.计算了  $C_N-O_N$ 、 $C_{Ga}-C_N$ 、 $C_N-O_V$  和  $C_{Ga}-V_{Ga}$ , 其中  $C_N-O_N$  分别具有深受主与浅施主的特征,是导致 GaN 黄光的一种可能的结构.

关键词: GaN, 杂质能级, 电子结构

PACC: 7115M, 7155I, 7820E

## 1 引 言

GaN 是重要且具有广泛应用前景的发光材料,其宽禁带(如六角结构 GaN 的  $E_g = 3.5\text{eV}$ )直接跃迁以及高热导率使其成为短波长(紫色)大功率发光器件和激光的基础材料之一.但 GaN 中自然缺陷(如空位、反位和间隙)、掺杂和相应的复合物对其发光特性有明显的影 响,不仅使发光波长变长(黄光)而且发光效率降低.为了改善其发光性质,探索导致黄光的发光机理与结构至关重要.对黄光的发光特性测量表明<sup>[1,2]</sup>,其主要原因是  $E_g$  中出现了浅施主能级( $E_c$  下 0.025—0.1eV)和深受主( $E_v$  上 0.85—1.0eV),文献[3]则认为 是深施主和浅受主.阴极发光特性的测量表明<sup>[4]</sup>,导致宽带的黄光不是单个缺陷而是扩展性缺陷(如  $V_{Ga}-O_N$ ),对黄色发光区的结构 X 射线能量色散谱(EDS)测量表明<sup>[5,6]</sup>,发光区的元素除了 Ga、N 外,还有 C 和 O,尽管其具体结构尚需进一步探索,但导致黄光的主要原因应与 C 和 O 以及 GaN 中自然缺陷有关.

另一方面,用大型超原胞对 GaN 中自然缺陷、掺杂以及复合物进行第一性原理计算已有大量结果<sup>[7-15]</sup>,其中包括物质结构(即杂质附近晶格畸变)

与电子结构(即杂质能级在  $E_g$  中相对位置).众所周知,局域密度泛函(LDF)理论对基态的研究是成功的,但对激发态则有较大的偏差,如与激发态有关的  $E_g$  值,计算值仅为实验值的 30%—50%.因光学性质涉及激发态与基态之间的跃迁,故与光学性质有关的 LDF 计算必须进行“带隙修正”.通常是把计算的导带底  $E_c$  直接“上移”到实验值,来分析杂质能级在  $E_g$  中的相对位置<sup>[7]</sup>,也有其他修正方法<sup>[8]</sup>.本文利用线性丸盒轨道(LMTO)方法具有的特点(扩张的球面波方法(ASW)亦有),通过改变计算参数(如原子球与空球的占空比)扩大  $E_g$  的计算值,使之接近实验值,如文献[16]中通过调节计算参数使 GaN 的  $E_g$  计算值为 2.9eV,文献[17]  $E_g$  的计算值为 3.2eV,本文则达到 3.23eV,在此基础上用原子替代方式(不考虑晶格畸变)自洽计算杂质的态密度在  $E_g$  中的相对位置,用此方法对许多材料如点缺陷  $As_{Ga}$ <sup>[18]</sup>、杂质能级 ZnS :Cl, Cu<sup>[19,20]</sup>均取得合理的计算结果.

在超原胞中一旦出现杂质,原则上所有周边原子将具有不同的电荷密度,必须按不同的原子来处理,为节省计算量,又能取得合理的计算结果,必须对周边原子按其 对杂质的间距及对称性进行合理的分类, LDF 是以电荷密度作为基本变量,在晶体中掺

\* 国家自然科学基金(批准号 69976023)资助的课题.

杂会导致同类原子有不同的电荷密度,同类原子必须根据不同对称性按“不同类的原子”来处理.在大型超原胞的计算中,原子的类型越多计算量就越大,故应进行合理的分类.为了既得到合理的结果又节省计算量,点缺陷应按与杂质原子的距离(根据对称性)进行分类,复合物应按复合物的分子对称性进行分类.在掺杂情况下如何确定  $E_v$ (价带顶)和  $E_c$ (导带底)的位置至关重要.本文在不同类型的 Ga 原子球中找到具有与纯 GaN 的 Ga 原子球有相同的电荷密度者,以此 Ga 的 3d 态密度的能量峰值  $E_d$  为参考点来确定总态密度中  $E_v$  和  $E_c$  的位置.

本文第二部分是计算方法与计算结果的简述,其中包括:

1. 调节计算参数扩大纯 GaN 大型超原胞的  $E_g$  值,使其接近实验值.

2. 在 32 个原子超原胞中模拟计算 GaN 中自然缺陷以及与 C 和 O 有关的点缺陷的杂质能级,其中包括  $V_{Ga}$ ,  $V_N$ ,  $O_N$ ,  $C_N$ ,  $C_{Ga}$ .

3. 在 32 个原子超原胞中对自然缺陷及其与 C 和 O 的复合物电子结构的模拟计算,其中包括  $C_N$ - $O_N$ ,  $C_N$ - $O_V$ ,  $C_{Ga}$ - $V_{Ga}$  以及  $C_{Ga}$ - $C_N$ . 计算结果表明  $C_N$ - $O_N$  分别具有深受主和浅施主的特性,而且具体计算数值与文献 [1, 2] 中实验测试的结果相近,是 GaN 中黄光的可能结构.

## 2 计算结果与分析

### 2.1 研究 GaN 的光学性质时 $E_g$ 值是重要的量

图 1 为 32 个原子六角结构的 GaN 的态密度图,其中包括总态密度 TDOS, Ga(s, p, d) 和 N(s, p) 分波态密度图. 图中给出最主要的电子结构量  $E_d$ (Ga 的 d 态能级位置), 价带宽度,  $W_p = E_v - E_p$ , 禁带宽度  $E_g = E_c - E_v$ , 与其他计算结果和实验值<sup>[8]</sup> 的对比, 如表 1 所示.

表 1 GaN 电子结构计算值与实验值的对比

	本文	赝势法	准粒子 计算方法	考虑相互作用 校正赝势法 <sup>[8]</sup>	实验值
$E_g$ /eV	3.23	1.7	3.5	4.0	3.5
$W_p$ /eV	6.14	7.3	8.0	7.1	7.4
$E_d$ /eV	-11.92	-13.6		-16.7	-17.1

计算结果表明,调节计算参数使  $E_g$  值接近实

验值,其他量如  $E_d$ ,  $W_p$  偏离实验值较大.但由于  $E_g$  值是光学性质最重要的物理量.在  $E_g$  值接近实验值的基础上,直接用原子替代方式自洽计算杂质能带在  $E_g$  中的相对位置以及杂质能带的宽度,其结果应该比较合理(至少是定性合理).

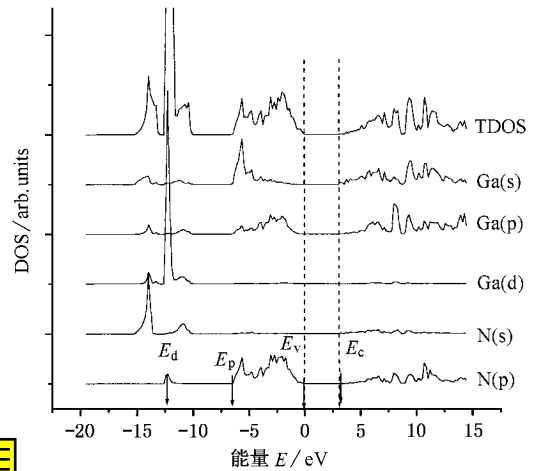


图 1 32 个原子六角结构 GaN 超原胞总态密度图  $E_c = 3.22\text{eV}$ ,  $E_d$  为 Ga 的 d 电子能级

### 2.2 GaN 中与 C 和 O 以及自然点缺陷的杂质能级

图 2(a) 为六角结构 GaN 中由 32 个原子超原胞模拟计算的  $V_{Ga}$ ,  $V_N$ ,  $C_N$ ,  $C_{Ga}$  以及  $O_N$  点缺陷的总态密度图,其中均以 Ga 的 d 态能级  $E_d$  为参考点来确定  $E_v$  和  $E_c$  的位置.图 2(b) 则为放大显示  $E_g$  附近杂质态密度的相对位置.本文的计算结果与其他方法<sup>[7-15]</sup> 的计算结果基本一致,但本文直接采用 TDOS ( $E$ ) 和 PDOS( $E$ ) 来表示相应的杂质能级在禁带中的相对位置,其表示方式更加合理.另一方面,从总能的对比可知  $C \rightarrow N$  比  $C \rightarrow Ga$  的总能更低,因此概率更大,同样,  $O \rightarrow N$  比  $O \rightarrow Ga$  的概率及  $V_N$  比  $V_{Ga}$  的概率均较大.

### 2.3 GaN 中与 C 和 O 复合物的杂质能级

在点缺陷计算取得合理结果的基础上,进一步模拟计算复合物的杂质能级,特别是具有深受主型的  $C_N$  以及浅施主型且概率较大的  $V_N$  和  $O_N$ .图 3(a) 为  $C_N$ - $O_N$ ,  $C_{Ga}$ - $C_N$ ,  $O_V$ - $C_N$  及  $C_{Ga}$ - $V_{Ga}$  4 种复合物的总态密度图.图 3(b) 则为放大显示相应的杂质态密度在  $E_g$  中相对位置.计算结果表明:复合物的杂质态密度并不是两种单个杂质态密度的简单“相加”,由此表明杂质之间的相互作用会明显影响杂质能级之

间位置,由此可见,杂质之间的距离亦会影响杂质能级的位置.对 GaN 中  $C_N-O_N$  的初步计算表明,C 与 O 杂质之间的距离从最近邻到次近邻,其施主峰到受主峰之间的能距将变大 0.2eV,因而模拟同类杂质不同间距的复合物能级变化是有意义的,为此

必须进一步扩大原胞,对同类原子按对称性进行合理分类,有关计算正在进行.从计算结果显示  $C_N-O_N$  是具有深受主和浅施主的特征,是 GaN 中黄光的可能的机理.

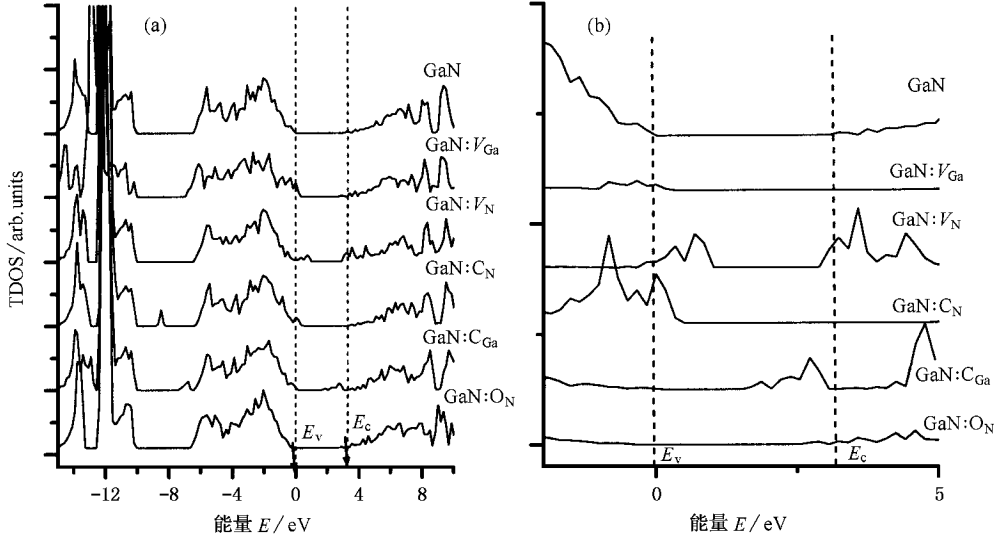


图 2 (a)GaN 中点缺陷的总态密度图和 (b)带隙附近的放大图

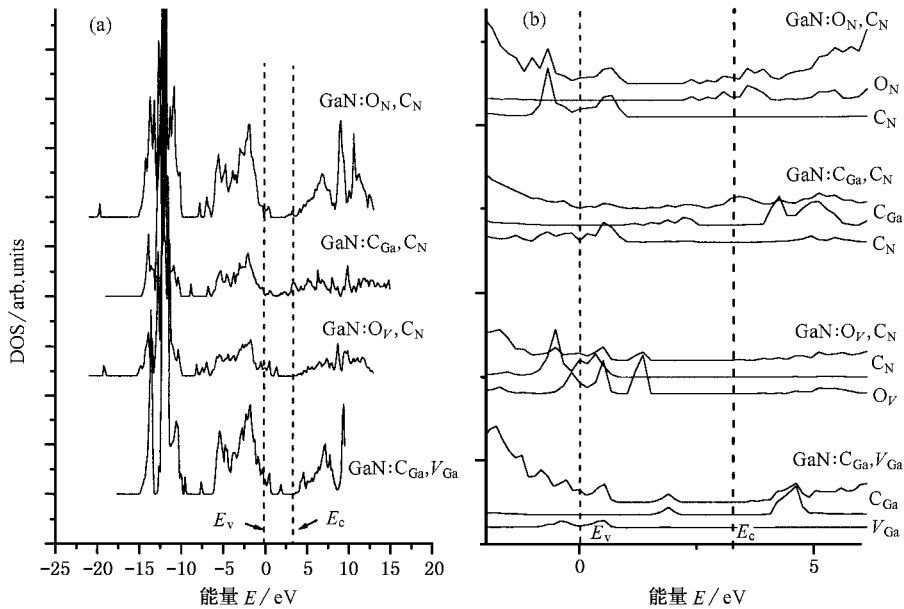


图 3 (a)GaN 中复合物杂质的总态密度图和 (b)带隙附近复合物的总态密度与杂质有关的分波态密度放大图

### 3 结 论

GaN 的黄光的 EDS 实验测试发现高浓度的 C 和 O, 本文通过 32 个原子超原胞模拟计算结果显示其可能的发光机理是  $C_N-O_N$ . 当然掺杂导致晶格畸

变未加考虑, 其中 O 离子半径和 N 相近, 畸变也不大, 而 C 和 N 由较大的差异. 通过本计算表明: 复合物的杂质能级位置不是单个杂质能级位置的“相加”, 而且必需考虑不同杂质之间的间距的影响, 有关的计算正在进行.

- [ 1 ] Haag H and Hönerlüge B 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11624
- [ 2 ] Ogino T and Aoki M 1980 *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** 2395
- [ 3 ] Glaser E R *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13326
- [ 4 ] Mattila T and Nieminen R M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9571
- [ 5 ] Kang J and Ogawa T 1999 *Appl. Phys. A* **68** 1
- [ 6 ] Kang J Y and Ogawa T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2304
- [ 7 ] Gorczyca I, Svane A and Christensen N E 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8147
- [ 8 ] Park C H and Chadi D J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12836
- [ 9 ] Park C H and Chadi D J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12995
- [ 10 ] Neugebauer J and Van deWalle C G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 503
- [ 11 ] Boguslawski P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17255
- [ 12 ] Neugebauer J and Van de Walle C G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8067
- [ 13 ] Mattila T and Nieminen R M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16676
- [ 14 ] Boguslawski P and Bernholc J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 9496
- [ 15 ] Jenkins D W and Dow J D 1989 *Phys. Rev. B* **39** 3317
- [ 16 ] Ke S H and Huang M C 1994 *Sol. Stat. Commun.* **89** 105
- [ 17 ] Christensen N E and Gorczyca I 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4397
- [ 18 ] Zhang Z P, Shen Y W and Huang M C 1998 *Commun. Theor. Phys.* **30** 503
- [ 19 ] Zhang Z P, Shen Y W and Huang M C 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 591
- [ 20 ] Zhang Z P, Shen Y W and Huang M C 1998 *Chin. J. Quantum Electron.* **15** 549 (in Chinese) [ 张志鹏、沈耀文、黄美纯 1998 量子电子学报 **15** 549 ]

### *Ab initio* calculation of the electronic structure of carbon and oxygen impurities in GaN\*

Shen Yao-Wen Kang Jun-Yong

( Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China )

( Received 20 June 2001 ; revised manuscript received 22 August 2001 )

#### Abstract

Firstly we use the *ab initio* calculation with local density function-linear muffin tin orbital methods combined with a super-cell ( 32 atoms ) to examine pure wurtzite GaN, and obtain the calculated  $E_g$  value ( 3.23 eV ) for pure GaN close to that of experimental value by modifying the calculated parameter ( for example, the proportion of atomic sphere and empty sphere ). Then we examine the impurity energy level by substituting the impurities for gallium or nitrogen or vacancy. We calculate the energy level of the intrinsic defect, the carbon and oxygen impurities, and their complexes in wurtzite GaN. The results show that the densities of states ( DOS ) for mono-defects, e. g. vacancy of gallium  $V_{Ga}$ , vacancy of nitrogen  $V_N$ , oxygen substitute for nitrogen  $O_N$ , carbon substitute for nitrogen  $C_N$ , and carbon substitute for gallium  $C_{Ga}$  are consistent with previous calculations. However, the energy level of the complex is not the simple plus of mono-defects, and complexes can change the mono-defect level. The complex composed of the substituted carbon and oxygen onto nitrogen sites has the character of shallow donor and deep acceptor. This is likely to be responsible for the yellow luminescence band.

**Keywords** : GaN, impurity energy level, electronic structure

**PACC** : 7115M, 7155I, 7820E