

氮化铟 p 型掺杂的第一性原理研究*

丁少锋^{1)†} 范广涵^{1)‡} 李述体¹⁾ 肖 冰²⁾

1) 华南师范大学光电子材料与技术研究所以, 广州 510631)

2) 西安交通大学材料学院, 西安 710049)

(2006 年 11 月 8 日收到, 2006 年 12 月 7 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的总体能量平面波超软赝势法,对 Mg,Zn,Cd 掺杂 InN 的 32 原子超原胞体系进行了几何结构优化,从理论上给出了掺杂和非掺杂体系的晶体结构参数,其中非掺杂体系的理论值与实验值符合很好.计算了掺杂 InN 晶体的结合能,总体态密度、集居数,差分电荷密度,并对此做了细致的分析.计算结果表明,相对于 Zn 和 Cd,Mg_{in} 在 InN 中的溶解度会更大,并能提供更多的空穴态,非常有利于 InN 的 p 型掺杂.

关键词:氮化铟,p 型掺杂,电子结构,第一性原理

PACC:7000,7115A,7125,7155F

1. 引 言

氮化铟(InN)是 III-V 族氮化物半导体材料的一种.常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构,是一种直接带隙半导体材料.最近很多文献研究表明其禁带宽度是 0.7 eV 左右^[1,2],而不是之前报道的 1.9 eV^[3].因此,通过调节 In_xGa_{1-x}N 合金组分可以获得从 0.7 eV(InN)到 3.4 eV(GaN)的连续可调直接带隙,这使得 InN 材料在制备长波长半导体光电器件、全彩显示、高效率太阳能电池方面有很好的应用前景.理论研究表明,InN 材料在 III 族氮化物半导体材料中具有最高的迁移率^[4]、峰值速率、电子漂移速率和尖峰数率^[5,6]以及具有最小的电子有效质量^[7],这使得 InN 在高频率、高速率晶体管的应用开发方面有着非常独特的优势.然而由于 InN 材料制备比较困难,到现在为止,人们对 InN 的电学、光学特性的了解还远不如 GaN 材料那样透彻.要实现 InN 基光电子器件,如高效率太阳能电池,发光二极管,高速高频晶体管,必须先获得良好的 p 型掺杂.通常情况下制备出的本征 InN 材料都显示出很强的 n 型电导特性,这给 p 型掺杂带来了很大的困难.最近

Jones 等人^[8]利用 MBE 技术在 GaN 缓冲层上生长了 Mg 掺杂 InN 薄膜,成功研制了 p 型 InN 薄膜.然而结果并不理想,在 InN 的表面还呈现出很强的 n 型反型层.这需要理论和实验的进一步研究.

第一性原理赝势计算法已经广泛应用于材料模拟^[9-12].文献[13]对 InN 的本征缺陷和杂质做了第一性原理研究,但针对 InN p 型掺杂的第一性原理研究还未见报道.本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法(PWP)对 Mg,Zn,Cd 掺杂 InN 的 32 原子超原胞体系进行了几何结构优化,从理论上给出了掺杂和非掺杂体系的晶格参数.计算了掺杂 InN 晶体的结合能,总体态密度,集居数,差分电荷密度,并对此做了细致的分析.计算结果表明,相对于 Zn 和 Cd,Mg 在 InN 中的溶解度会更大,并能提供更多的空穴态.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

InN 是六方纤锌矿结构,属于 $P63_{mc}$ 空间群,对称性为 C_{6v-4} ,晶格常数 $a = b = 3.544 \text{ \AA}$, $c = 5.718 \text{ \AA}$,

* 国家自然科学基金(批准号 50602018),广东省自然科学基金(批准号 D6025083),广东省科技攻关计划(批准号 2006A10802001),广州市科技攻关重大项目(批准号 2005Z1-D0071)资助的课题.

† E-mail: dsf006@126.com

‡ E-mail: gfan@senu.edu.cn

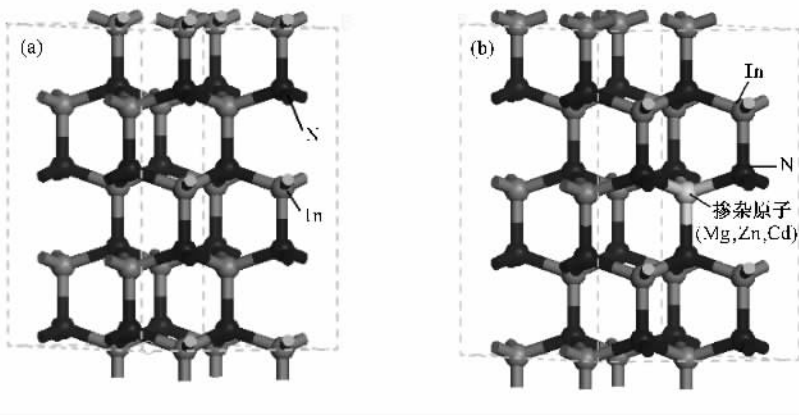


图1 (a) InN 超晶胞 ;(b) 掺杂 InN 超晶胞

其中 c/a 为 $1.613^{[14]}$. 其晶胞是由 N 的六角密堆积和 In 的六角密堆积反向套构而成. 文中所有的计算模型都是基于超晶胞模型, 如图 1 所示. 从图中可以看出, InN 中的配位体是一个三角锥, 它的棱长小于底面边长, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面一个原子的键长. 另外, 各种掺杂取代的超晶胞晶体结构模型如图 1(b) 所示.

2.2. 计算方法

本文的计算工作是由基于密度泛函理论(DFT)的从头算量子力学程序 CASTEP^[15]完成的. 在晶体周期性势场中, 采用三维周期性边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开表示, 为尽量减少平面波基个数, 我们采用超软赝势^[16]来描述离子实与价电子之间的相互作用, 选取 In, N, Mg, Zn, Cd 的价电子组态分别为 In $4d^{10}5s^25p^1$, N $2s^22p^3$, Mg $2p^63s^2$, Zn $3d^{10}4s^2$, Cd $4d^{10}5s^2$. 在倒易的 k 空间中, 平面波截止能 (E_{cut}) 选取为 310 eV, 交换-关联能采用 GGA-PBE 近似法^[17]. 系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[18]方案来选择 k 网格点为 $4 \times 4 \times 2$, 以保证体系能量和构型在准平面波基水平上的收敛. 在自洽场运算中, 采用了 Pulay 密度混合法, 自洽场设为 2×10^{-6} eV/atom. 在对模型的结构优化中, 采用了 BFGS^[19]算法, 优化参数有四个(括号内为优化体相晶胞时的参数): 原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.05 eV/Å (0.01 eV/Å); 单原子能量的收敛标准设为 2×10^{-5} eV/atom (5.0×10^{-6} eV/atom); 晶体内应力的收敛标准设为 0.1 GPa (0.05 GPa); 原子最大位移收敛标准设为 2×10^{-4} nm (5×10^{-5} nm). 程序对四个参数同时进行优化, 结构优化完成的标志是四个参数均达到或优于收敛标

准, 计算结果令人满意.

3. 计算结果与讨论

3.1. InN 体相电子结构

为了便于分析和比较掺杂对 InN 体相电子结构的影响, 我们首先计算了体相 InN 的电子结构, 包括能带结构、分波态密度. 计算结果如图 2 和图 3 所示. 从图 3 中的能带结构图可以看出, InN 的价带由 -15 eV 到 -11 eV 的下价带和 -6 eV 到 0 eV 的上价带组成. 价带顶出现三个子带, 分别是简并的重空穴、轻空穴和自旋-轨道耦合所分裂出来的劈裂带(距带顶 0.2 eV). 此特征与其他 III-V 族氮化物的能带结构特征类似.

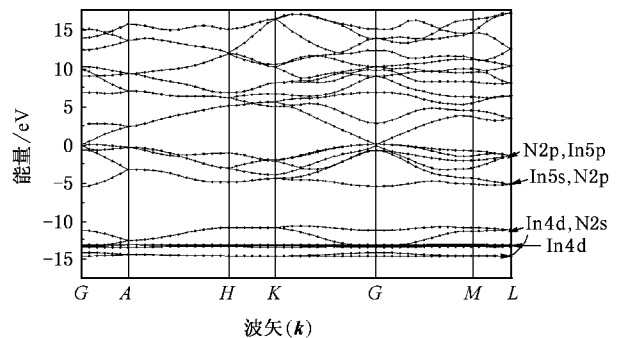


图2 InN 的能带结构

对比分波态密度(PDOS)图可以看出: 上价带主要是由 $N2p$ 和 $In5s5p$ 组成, 还有少量的 $N2s$, 价带顶主要由 $N2p$ 组成. 下价带主要是由 $In4d$ 以及 $N2s$ 态构成, 其中 $In4d$ 在 -13 eV 处形成了很强的局域态, 远远大于 $N2s$ 态的强度. 导带主要由 $In5s5p$ 和 $N2p$

成的键长度就小于 In 与 N 的,从而减小了晶格常数. Zn 的电负性较强,在置换 In 原子后与 N 形成强极性共价键,其共价半径(1.25 Å)小于 In 的,所以掺杂后体积也略有减小.而 Cd 由于共价半径(1.48 Å)大于 In 的,并且离子半径(1.14 Å)也比较大,与 N 形成的强极性共价键使得晶胞体积增大,特别是沿 *c* 轴方向,有明显的膨胀.

从计算得出的结合能看,Mg 掺杂的体系结合能最小,所以 Mg_{In} 缺陷可以在 InN 中稳定存在,并具有一定的溶解度.实验研究表明^[8]InN 中 Mg 掺杂浓度可以达到 2×10^{20} 到 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Zn 和 Cd 掺杂使得体系能量略有升高,所以其掺杂不如 Mg 那么容易.

Stampfl 等人^[13]曾计算了 InN 中本征缺陷的能量,认为 N 空位是 InN 中最容易形成的,为便于比较,我们也计算了 N 空位的结合能,发现在 N 富足的情况下,N 空位比前面几个掺杂原子更难形成,因此对 p 型掺杂不能构成重要补偿.

3.3. p 型掺杂 InN 的电子结构

3.3.1. 态密度

为了分析掺杂 InN 体系的电子结构,我们分别计算了体系存在 Mg_{In} , Zn_{In} , Cd_{In} 缺陷时的态密度,如图 4 所示.

对比未掺杂的 InN 总体态密度,如图 3(a)所示,利用本文所构造的 Mg, Zn, Cd 掺杂的 InN 模型,计算得到的能态密度图显示费米能级进入价带顶,形成简并态,如图 4(a)(b)(c)所示.掺杂使得 InN 带顶附近出现多余的载流子-空穴,在费米能级附近引入了受主能级.从图中可以看出掺杂体系在费米能级右边附近的态密度主要是由掺杂元素和氮元素贡献的.经仔细分析,我们发现,掺入杂质后,邻近的 In 原子态密度变得弥散,向高能方向展开.从分波态密度图可以看出, Mg, Zn, Cd 的掺杂都在导带底引入了弥散的态密度,同时,由于 Mg, Zn, Cd 的引入, N 原子的态密度在上价带的分布变得集聚,向高能方向移动,在带顶处变得平缓,并向高能方向移动,这是由于 N2p 与掺杂元素外层电子由于形成较强的离子键或是极性共价键而相互作用的结果.对费米能级以上,价带以下的态密度进行积分,得到 Mg, Zn, Cd 的积分密度分别为 1.755, 1.755, 1.701, 对整个价带以下进行积分,得到总态密度积分分别为 291, 295, 295. 相比之下, Mg 所提供的能态密度百分比稍大一些,更有利于 p 型掺杂.同时 Mg_{In} 的电离

能大约是 0.2 eV ^[13],这说明 Mg 是 p 型 InN 的良好掺杂剂.

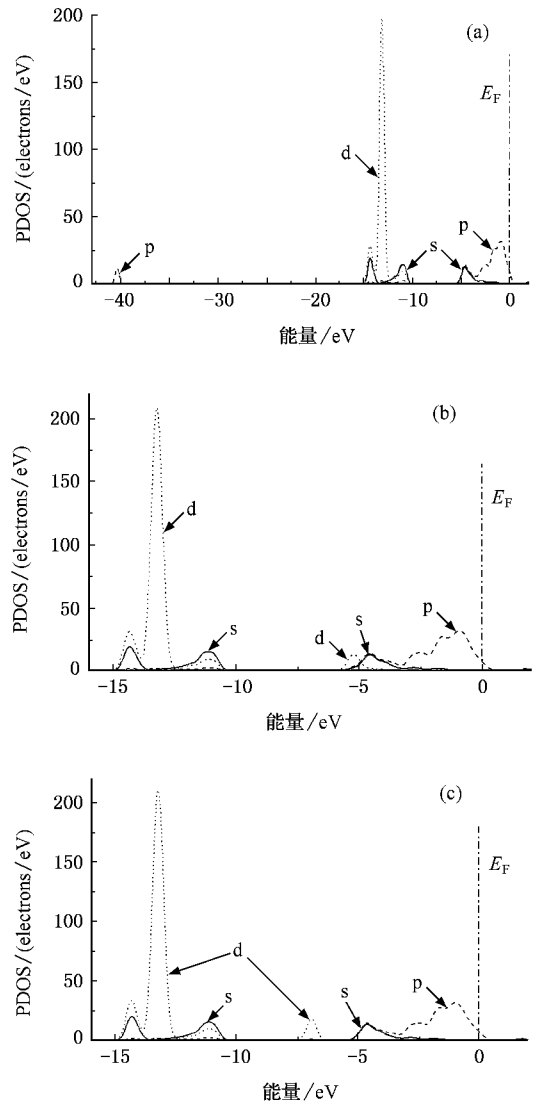


图 4 (a) Mg 掺杂 InN 的分波态密度图 (b) Zn 掺杂 InN 的分波态密度图 (c) Cd 掺杂 InN 的分波态密度图

3.3.2. 差分电荷密度分布及电荷集居分析

通过差分电荷密度分布图和电子集居数的分析可以了解固体单胞中原子间的成键情况、电荷分布、转移和化学性质.我们计算了未掺杂和掺杂情况下的差分电荷密度分布和电荷集居分布.图 5 显示了 InN 及其掺杂 Mg, Zn, Cd 后的差分电荷密度分布图.由图 5 可以看出,在未掺杂和掺杂情况下,其原子间的成键性质差异很大,原子间的相互作用也存在不同,体系中电荷发生重新分配.对未掺杂的 InN 而言,铟和氮之间形成包含离子键成分的共价键,原子周围的电子云显示具有方向性的共价键特征.而对

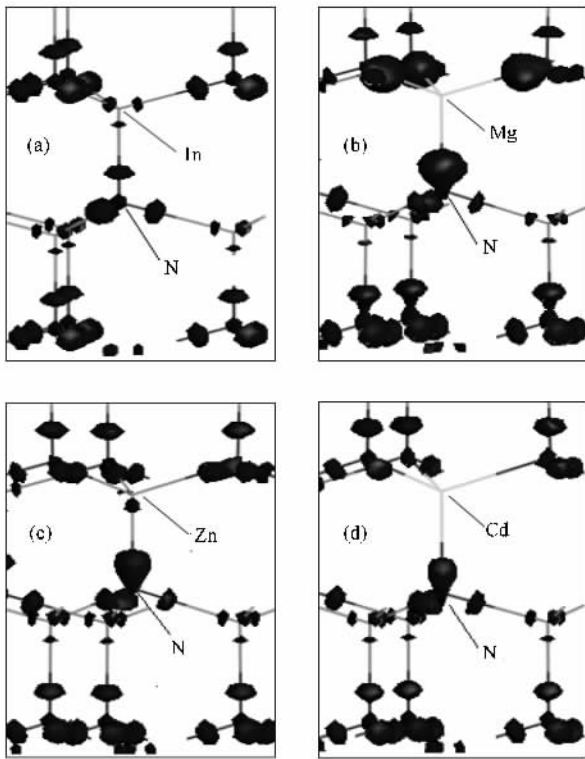


图5 (a) InN 体相差分电荷密度 ;(b) Mg 掺杂 InN 差分电荷密度 ;
(c) Zn 掺杂 InN 差分电荷密度 ;(d) Cd 掺杂 InN 差分电荷密度

掺杂体系而言,掺杂原子周围电荷分布发生了很大的变化,图中清楚地反映了掺杂原子与其邻近原子之间存在相互作用的电荷分布特征:当 Mg 原子置换 In 原子后,由于 Mg 的电负性很小, N 的电负性很大, Mg 原子与周围的 N 原子形成很强的离子键.如图 5(b) 所示,电荷密度大部分都分布在 N 原子的周

围.当 Zn 和 Cd 原子置换 In 原子后,从计算出的电荷集居分布看(如表 2 所示), Zn 相邻的 N 原子间的集居重叠数在沿 c 轴方向上增加了,而在垂直 c 轴方向上却减小了,说明 Zn 掺杂加强了 c 轴的共价性,减小了垂直于 c 轴方向的共价性,从图 5(c) 中也可以明显看出, Zn 在 c 轴方向上的电荷密度分布较大. Cd 与相邻的 N 原子的集居重叠数都减小了很多.这说明 Cd 的加入减弱了键的共价性,增强了离子性,特别是沿 c 轴方向,电荷密度发生了很大的变化,电荷分布倾向于沿 c 轴的 N 原子上.

表 2 集居重叠数

键	N- $\text{In}(p)$	N- $\text{In}(c)$	N- $\text{Zn}(c)$	N- $\text{Zn}(p)$	N- $\text{Zn}(p)$	N- $\text{Cd}(c)$	N- $\text{Cd}(p)$
集居数	0.51	0.48	0.50	0.48	0.47	0.41	0.42
长度/ \AA	2.214	2.225	2.085	2.135	2.154	2.280	2.285
	2.215	2.226					2.286

4. 结 论

利用基于密度泛函理论的平面波赝势法(PWP)计算了体相 InN 和 Mg , Zn , Cd 掺杂 InN 体系的电子结构.从 InN 的能带结构、分波态密度方面分析了体相 InN 的电子结构;对比 InN 体相态密度、晶格常数,讨论了 Mg , Zn , Cd 掺杂对 InN 电子特征的影响.研究表明 Mg , Zn , Cd 的替位 In 掺杂都在 InN 的价带顶引入了受主态,并且从计算得出的数据显示, Mg 掺杂更有利于 InN 的 p 型掺杂.理论计算结果与实验相符.

- [1] Gallinat C S, Koblmüller G, Brown J S, Chern G D, Readinger E D, Shen H, Wraback M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 032109
- [2] Koblmüller G, Gallinat C S, Bernardis S, Speck J S, Chern G D, Readinger E D, Shen H, Wraback M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071902
- [3] Tansley T L, Foley C P 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 3241
- [4] Polyakov V M, Schwierz F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 03210
- [5] O Leary S K, Foutz B E, Shur M S, Bhapkar U V, Eastman L F 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 826
- [6] Foutz B E, O Leary S K, Shur M S, Eastman L F 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7727
- [7] Fu S P, Chen Y F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1523
- [8] Jones R E, Yu K M, Li S X 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 125505
- [9] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys. Lett.* **15** 2718

- [10] Yao H Y, Gu X, Ji M, Zhang D E, Gong X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6042 (in Chinese) [姚红英, 顾晓, 季敏, 张笛儿, 龚新高 2006 物理学报 **55** 6042]
- [11] Zhang J H, Ma R, Liu S, Liu M 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 4816 (in Chinese) [张加宏, 马荣, 刘, 刘楣 2006 物理学报 **55** 4816]
- [12] Pan H Z, Xu M, Zhu W J et al 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3585 (in Chinese) [潘洪哲, 徐明, 祝文军等 2006 物理学报 **55** 3585]
- [13] Stampfl C, Van de Walle C G, Vogel D, Krüger P, Pollmann J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7846
- [14] Osamura K, Naka S, Murakami Y 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 3432
- [15] Segall M D, Lindan P, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [16] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

- [17] Perdew J , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 [20] Stampfl C , Van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
[18] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188 [21] Chen L J 2006 *Chin. Phys.* **15** 798
[19] Fischer T H , Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768

First-principles study of the p-type doped InN^{*}

Ding Shao-Feng^{1)†} Fan Guang-Han^{1)‡} Li Shu-Ti¹⁾ Xiao Bing²⁾

1) *Institute of Opto-Electronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China*

2) *School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

(Received 8 November 2006 ; revised manuscript received 7 December 2006)

Abstract

The geometrical structure of Mg , Zn , Cd doped 32-atom supercell of InN was optimized using the ultra-soft pseudopotential method of total-energy plane wave based upon the density functional theory (DFT). Cell parameters of both doped and undoped cells were calculated theoretically. The binding energy , partial density of states , Mulliken charges , electron density differences of doped InN crystals were calculated and discussed in detail. The results revealed that compared with Zn and Cd , Mg substituting for In has the greatest solubility and yield more states of holes. So Mg is suitable for p-type doping of InN.

Keywords : InN , p-type doping , electronic structure , first-principles

PACC : 7000 , 7115A , 7125 , 7155F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50602018), the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant No. 06025083), the Research Project of Science and Technology of Guangdong Province , China (Grant No. 2006A10802001), the Key Research Project of Science and Technology of Guangzhou , Guangdong Province , China (Grant No. 2005Z1-D0071).

† E-mail : dsf006@126.com

‡ E-mail : gfan@senu.edu.cn