

Cd:O 共掺杂 AlN 的电子结构和 p 型特性研究*

高小奇 郭志友[†] 曹东兴 张宇飞 孙慧卿 邓 贝

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2009 年 4 月 17 日收到; 2009 年 8 月 30 日收到修改稿)

为研究 Cd:O 共掺杂纤锌矿 AlN 的 p 型特性, 进而揭示导致纤锌矿 AlN 空穴浓度增加的机理, 对 Cd:O 共掺杂 AlN 进行了基于密度泛函理论的第一性原理研究. 通过计算 Cd_n-O ($n=1, 2, 3, 4$) 复合体掺杂 AlN 的结合能, 发现 Cd:O 在 AlN 中可以稳定存在, 共掺杂提高了 Cd 在 AlN 中的固溶度. 分析 Cd 和 Cd_2-O 掺杂 AlN 体系的激活能, 发现 Cd_2-O 的激活能比 Cd 减小 0.21 eV, 表明 Cd_2-O 的空穴浓度比单掺 Cd 大约提高了 10^3 倍. 对比各掺杂体系的能带及态密度, 发现 Cd-4d 和 N-2p 态由轨道杂化在费米能级附近形成的杂质能级始终位于价带顶, 空穴态随着 Cd_n-O 复合体中 Cd 数目的增加占据了更多的能态密度. 研究表明共掺体系中, 适当控制 Cd 和 O 的浓度, 可以减小 Cd 和 O 的复合概率, 加强 Cd-N 的共价特性, 对改善 AlN 的 p 型特性有重要意义.

关键词: Cd:O 共掺杂, 纤锌矿 AlN, 电子结构, p 型掺杂特性

PACC: 7115A, 7115M, 7125

1. 引 言

纤锌矿 AlN 是近年来深受人们关注的直接宽禁带半导体材料, 它在 III-V 族氮化物中拥有最宽的禁带宽度 (6.2 eV), 适于做紫外发光及探测器件. Taniyasu 等人用掺杂 Si 和 Mg 的 AlN 成功制成了目前拥有最短发光波长 ($\lambda = 210$ nm) 的 LED^[1]. AlN 材料具有优良的力学性能、高热导率和热稳定性, 使其在高温大功率光电器件方面将具有广阔的应用空间^[2]. 而 AlN 的 p 型掺杂一直制约其发展, 这主要是由于 AlN 的 p 型掺杂很难克服受主掺杂剂溶解有限、高受主激活能以及掺杂剂与本征施主缺陷的补偿效应等问题^[3].

共掺杂理论自 Reiss 等人提出后, 在克服宽禁带半导体的 p 型掺杂困难上引起了广泛关注, 共掺杂法一般将 p 型掺杂剂 (A) 结合少量的 n 型杂质 (D) 做为共掺质 (DA), 在体相半导体中形成 A-DA, A_2-DA , A_3-DA 等复合体, 这些复合体的存在通常能够提高受主杂质的固溶度, 降低高受主激活能, 对提高空穴浓度有重要意义^[4,5]. Ploog 和 Brand 证实了 Be 和 O 两种高活性原子在 III 族氮化物中的共掺杂反应^[6]; Wu 等人用从头算方法研究了 Mg:O

共掺能有效提高 AlN 空穴浓度^[5]; Korotkov 等通过实验手段研究了 Mg:O 共掺的 p 型 GaN 的电子特性^[7].

本文从基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波超软赝势法出发, 采用 32 原子的超胞模型计算了 Cd:O 共掺杂纤锌矿 AlN 的电子结构及相关参数, 分析 Cd:O 共掺导致 p 型 AlN 空穴浓度增加的机理. 在 AlN 掺杂体系中, 当 Cd 与 O 的浓度相等时, Cd-O 复合体形成, Cd 可能被完全补偿, 当 Cd 的浓度是氧浓度的两倍或者更多倍时, 将可能有 Cd_2-O , Cd_3-O , Cd_4-O 等复合体形成, 这些复合体有可能降低单个 Cd 原子的激活能, 对提高空穴浓度有重要的指导意义.

2. 构建模型及计算方法

六方纤锌矿结构是 AlN 最稳定、最常见的结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6V_4$, 晶格常数 $a = b = 0.3112$ nm, $c = 0.4982$ nm^[8], 晶胞由两个 hcp (六方密堆积结构) 子格子沿 c 轴平移 $0.385c$ 套构而成. 图 1 所示为 AlN 的超胞模型, 构成 AlN 的配位体是一个四面体结构, 每一个原子都被周围四个异类原子包围, 通过定向强四面体 sp^3 键结合在一

* 国家自然科学基金 (批准号: 10674051, 60877069), 广东省科技攻关计划 (批准号: 2007A010500011, 2008B010200041) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: guozy@scnu.edu.cn

起. 在计算体态电子结构中, 所取原胞为六方格子的固体物理学原胞, 每个原胞中有两个 Al 原子和两个 N 原子. 为确定 AlN 体结构性质, 首先进行结构优化计算, 在保持超胞尺寸不变情况下使各原子充分弛豫到能量和应力最低的位置.

计算工作大部分由基于密度泛函理论的从头算量子力学程序 CASTEP^[9] 完成. 对未掺杂和掺杂后的超晶胞 ($2 \times 2 \times 2$) 结构进行几何优化, 交换-关联能选用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE^[10] 来描述, 平面波截止能选取 340 eV, 布里渊区的积分计算采用 $5 \times 5 \times 2$ Monkors-Park 特殊 K 点对全 Brillouin 求和, 迭代过程中的收敛精度为 1×10^{-5} eV/atom, 作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa, 原子最大位移收敛标准为 1×10^{-4} nm. 程序对四个参数同时优化, 结构优化完成的标志是四个参数均达到或优于收敛标准.

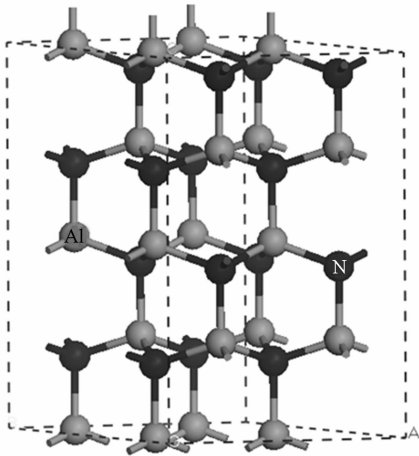


图1 沿晶胞 a, b, c 基矢方向扩展两个单位后得到 AlN ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞透视图 (黑色代表 N 原子, 灰色代表 Al 原子)

3. 计算结果与讨论

3.1. 几何结构优化结果

对理想 AlN 模型进行结构优化, 优化后的晶胞参数由晶格常数 a, c , 结构参量 u 和禁带宽度 E_g 组成, 其中 u 表示平行 c 轴方向的 Al-N 键长与晶格常数 c 的比值^[11]. 如表 1 所示, AlN 晶胞结构优化后所得到的晶胞参数与实验值和其他理论计算值进行比较, 晶格常数与实验误差不超过 1.7%, 结构参量 u 误差基本为 0, 这说明本文计算精度高, 数据可靠.

尽管禁带宽度比实验值偏小, 这是因为 DFT 是一个基态理论, 它对于多粒子体系的激发态在计算禁带宽度时普遍存在误差, 一般只有实验值的 30% 左右^[12-15], 但这并不影响对计算结果的定性分析, 本文计算的禁带宽度相对其他计算结果更接近实验值.

表 1 AlN 晶胞参数的理论值和实验值比较

晶胞参数	a/nm	c/nm	u	E_g/eV
本文结果	0.3061	0.4905	0.382	4.85
其他计算值 ^[11]	0.3090	0.4950	0.382	4.41
实验值 ^[8,11]	0.3112	0.4982	0.382	6.19

图 2 给出了 $\text{Cd}_n\text{-O}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) 复合体掺杂 AlN 体系周围环境及优化后的球棍模型, 其中 O 替代一个 N 原子, 其他 Cd 替代 O 周围的 Al 原子. 在图 2(a) 中沿 c 轴方向的 Cd-O 键长为 0.2281 nm, 而沿 c 轴方向的未掺杂 Al-N 键长 0.1876 nm, 掺杂 Cd 后的 Cd-N 键长 0.2144 nm, 三者相比, Cd-O 键表现最强的离子键特性, 说明在 Cd:O 共掺杂 AlN 体系中, Cd-O 键最不稳定, 易断裂成不饱和键. 优化后, 各掺杂体系的晶格常数和禁带宽度如表 2 所示,

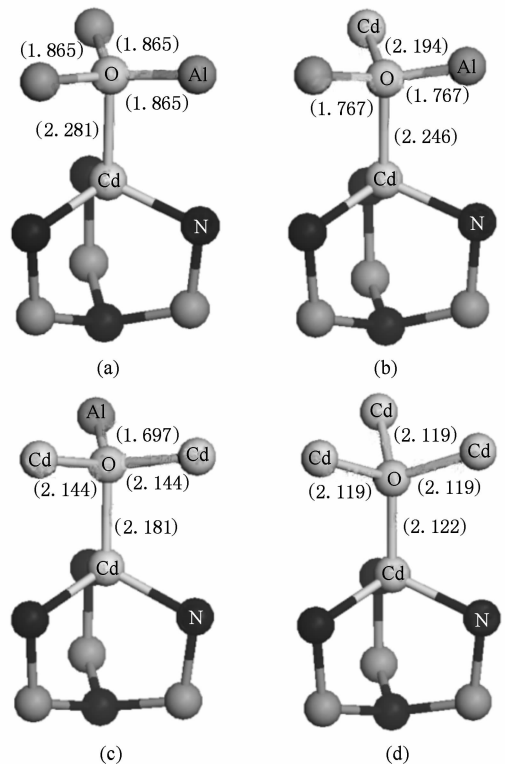


图2 $\text{Cd}_n\text{-O}$ 复合体掺杂 AlN 的球棍模型及 Cd-O 和 Al-O 键长 (单位: Å) (a) Cd-O; (b) $\text{Cd}_2\text{-O}$; (c) $\text{Cd}_3\text{-O}$; (d) $\text{Cd}_4\text{-O}$

可以看出共掺体系的晶胞体积发生膨胀,随着 Cd 原子数目的增加,共掺体系趋向不稳定,结构形成越来越困难.

表 2 Cd_n-O 复合体掺杂 AlN 的晶格常数与禁带宽度

掺杂体系	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c/a</i>	<i>E_g</i> /eV	<i>V₀</i> /nm ³
AlN;Cd	0.3084	0.4999	1.621	3.77	0.3293
AlN;CdO	0.3091	0.4978	1.610	2.53	0.3296
AlN;Cd ₂ O	0.3116	0.5052	1.621	2.81	0.3397
AlN;Cd ₃ O	0.3119	0.5143	1.648	2.70	0.3511
AlN;Cd ₄ O	0.3148	0.5277	1.676	2.44	0.3623

3.2. Cd_n-O 复合体的结合能分析

为研究 Cd_n-O (*n* = 0, 1, 2, 3) 复合体在 AlN 中存在的可行性,首先给出结合能的定义,结合能是 Cd 原子与 Cd_n-O 复合体形成 Cd_{n+1}-O 复合体所必须的能量

$$\Delta^{(n)} = E(\text{Al}_{32-n-1}\text{Cd}_{n+1}\text{N}_{31}\text{O}) + E(\text{Al}_{32}\text{N}_{32}) - E(\text{Al}_{31}\text{CdN}_{32}) - E(\text{Al}_{32-n}\text{Cd}_n\text{N}_{31}\text{O}). \quad (1)$$

在方程(1)中 *E* 是各掺杂体系结构优化后的总能量,若计算所得的 $\Delta^{(n+1)}$ 是负值,则说明 Cd_{n+1}-O 在 AlN 体系中可以稳定存在;若 $\Delta^{(n+1)}$ 为正值,则说明 Cd_{n+1}-O 复合体不能形成. 由于 O 的电负性比 N 强,Cd 的正电荷将首先被 O 中和,在 AlN 体系中,Cd 与氧的浓度若相当,则 Cd 与 O 将发生补偿效应,而若 Cd 的浓度比氧的浓度大,多余的 Cd 受主将与 Cd-O 结合形成新的复合体 Cd₂-O, Cd₃-O 和 Cd₄-O 等. 这些复合体的形成将主要依赖 Cd 和 O 在 AlN 中所含比率. 表 3 给出了各复合体掺杂体系的结合能 $\Delta^{(n)}$,从计算结果看,Cd_n-O (*n* = 1, 2, 3, 4) 在 AlN 中是可以稳定存在的,这说明通过 Cd:O 共掺可以提高 Cd 在 AlN 中的固溶度.

表 3 Cd 形成 Cd_n-O 复合体的结合能

<i>n</i>	0	1	2	3
$\Delta^{(n)}/\text{eV}$	-4.48	-1.17	-0.55	-0.44

3.3. Cd_n-O 复合体的激活能分析

一定温度下,半导体材料中载流子浓度与 $\exp(-E_A/kT)$ 成正比,受主掺杂剂的激活能将决定掺杂剂对载流子浓度的贡献,其中 *E_A* 表示杂质的激活能, *k* 是波尔兹曼常数, *T* 表示温度. van de

Walle 和 Neugebauer 给出激活能的定义如下^[16]:

$$E_A = E_{\text{tot}}[D^-] - E_{\text{tot}}[D^0] - E_V - \Delta V[D] + E_{\text{corr}}, \quad (2)$$

其中 $E_{\text{tot}}[D^-]$ 和 $E_{\text{tot}}[D^0]$ 分别表示掺杂剂带有 -1 和 0 价电荷的体系总能量, *E_V* 是 AlN 材料体相的价带最大值, $\Delta V[D]$ 是杂质带有 -1 价电荷的半导体价带修正值,它实质上是纯净半导体与杂质电荷为 -1 价的半导体在远离替位处的静态电子势之间的差值. *E_{corr}* 是杂质电荷为 0 的半导体超胞价带最高点与其他特殊波矢点(平均值)之间的差值,为说明 Cd:O 共掺杂 AlN 对空穴浓度的影响,本文分别对 Cd 和 Cd₂-O 两种掺杂体系的激活能进行计算,得出 $\Delta V[\text{Cd}] = \Delta V[\text{Cd}_2\text{-O}] = -0.22 \text{ eV}$,两种掺杂体系的中性杂质与纯净半导体特殊波矢修正项得 $E_{\text{corr}[\text{Cd}]} = 0.35 \text{ eV}$; $E_{\text{corr}[\text{Cd}_2\text{-O}]} = 0.14 \text{ eV}$,将计算结果代入(2)式得到 Cd 掺杂 AlN 的激活能为 0.57 eV,对比 Cd₂-O 复合体掺杂体系中的激活能为 0.36 eV, Cd 的激活能减小 0.21 eV,将此值带入用于计算空穴浓度的公式 $\exp(-E_A/kT)$,空穴浓度大约提高了 10³ 倍. 本文还分别对 Mg 掺杂 AlN, Cd 掺杂 GaN 进行结构优化,并用(2)式计算了它们的激活能,如表 4 所示,说明计算结果与实验值符合较好,计算数据基本可信.

表 4 AlN;Mg 和 GaN;Cd 掺杂体系的激活能

掺杂体系 <i>E_A</i>	本文结果	其他理论结果	实验值
AlN;Mg/eV	0.382	0.4 ^[5] , 0.45 ^[17]	0.5 ^[18,19]
GaN;Cd/eV	0.467	0.625 ^[20] , 0.65 ^[21]	0.55 ^[16,22]

4. 电子结构分析

4.1. AlN 电子结构

为对比掺杂前后 AlN 的电子结构,首先分析掺杂前的 AlN 超胞电子结构,包括能带结构、分波态密度. 计算结果如图 3 和图 4 所示. 从能带结构图中可以看出 AlN 的导带最低点和价带最高点在同一 Γ 点,且与其他 *K* 点带隙比较, Γ 点带隙最小,呈现半导体特性,这表明 AlN 是直接带隙半导体材料^[23]. 分析图 3 能带结构和图 4 的分波态密度图发现在价带顶附近,有简并的重空穴、轻空穴以及自旋轨道耦合所分裂的劈裂带形成,此特征与其他 III-V 族氮化物特征类似. AlN 的价带分上下两部分,上价带主

要由 N2p 和 Al3s3p 组成,也有少量的 N2s 成分,价带顶由 N2p 占据.从成键角度来说,在 AlN 晶体中 Al 原子的 3s 和 3p 轨道电子参与成键,而 N 原子主要是 2p 态电子参与成键,2s 电子很少参与.下价带主要由 N2s 和 Al3s3p 组成,也有少量的 N2p 成分,它们在 -15 eV—-12 eV 形成局域态.分析导带发现,在 5 eV—8 eV,主要由 Al3p 及 N2s2p 组成,少量的 Al3s 参与.导带底的态密度变化陡峭,说明在导带底电子具有较大的有效质量,电子的迁移率低.而价带顶较导带低的能带及态密度变化缓慢,且差别不大,因而在 AlN 中空穴的有效质量大,这和实验证实的 AlN 有效质量较大基本符合.

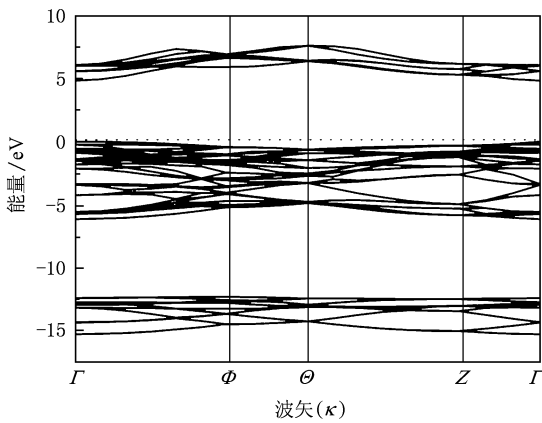


图3 AlN 的能带结构图

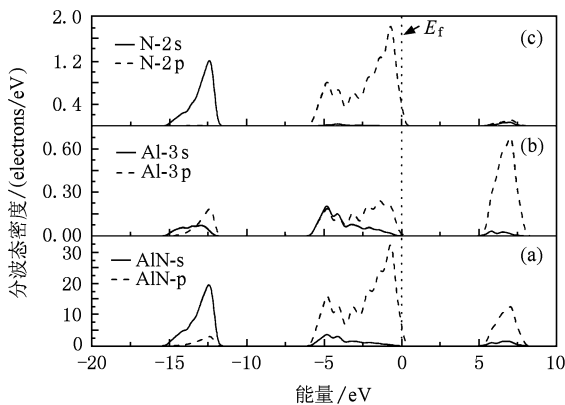


图4 AlN(a),Al(b)及N(c)的分波态密度图

4.2. Cd 掺杂 AlN 的电子结构

为讨论 Cd:O 共掺杂 AlN 电子结构,本文首先优化 Cd 掺杂 AlN 结构.图 5 是 Cd 掺杂 AlN 的总态密度和 Cd 的分波态密度图,从图中可以看出:由于 Cd 的掺入,Cd-4d 态在 -7.6 eV 处产生一个纯 AlN

没有的峰,此峰离上价带较近且峰值很高,将影响价带电子分布.在价带区 Cd-4d 电子有部分集中在 -6.4 eV—-4 eV 处,而位于价带顶和费米能级附近的峰值主要由 Cd-4d 与其邻近 N-2p 轨道杂化形成,掺入杂质后,邻近 Al 原子的态密度变得弥散,向高能方向展开.并且 Cd 的掺入使得费米能级进入价带形成简并态,Cd 掺杂的 AlN 在价带顶附近出现了多余的载流子——空穴.这说明 Cd 可以实现 AlN 的 p 型掺杂.由于杂质能级中空穴间的相互作用使空穴局域在价带顶附近,在费米能级附近引入了一窄的深受主能级.这使得 Cd 原子周围的原子费米能级附近空穴数目增加,相互排斥作用增大,系统的能量升高,直接导致 Cd 在体系中不稳定,掺杂浓度低,并且 AlN 材料存在自补偿效应^[24,25],所以单掺杂 Cd 很难实现 AlN 的 p 型掺杂.

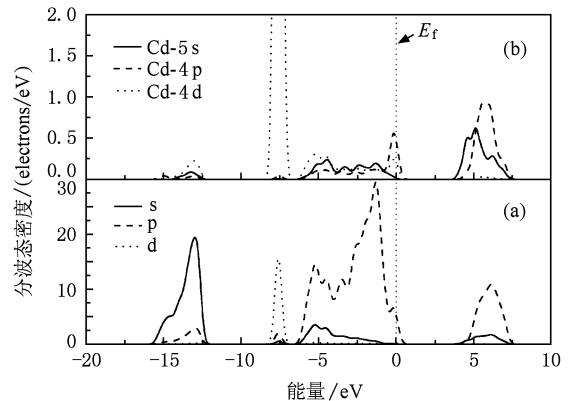


图5 Cd 掺杂 AlN 的分波态密度(a)和 Cd 的分波态密度(b)

4.3. Cd:O 共掺杂 AlN 电子结构

Cd:O 共掺杂 AlN 体系中仅含 Cd 和 O 两种杂质原子,本文研究的共掺体系是在改变 Cd 不同含量情况下 AlN 的电子结构,因此 Cd_n-O(n=1,2,3,4)共掺体系的态密度图大致相似,只是随 Cd 含量的增加引起掺杂体系能量和峰值的不同分布.图 6 所示为 Cd-O 共掺 AlN 的态密度图,从图 6 中可以看出 Cd-4d 和 O-2p 的分波态在 -8 eV 附近有很强的局域态,表明二者在 -8 eV 附近有杂化作用.对比图 5 和图 6,Cd-O 掺杂在价带顶引进很窄的杂质能级,该杂质能级呈现很强的局域态,这是由于 N-2p 与 Cd-4d 电子轨道杂化作用增强的结果,后面将通过差分电荷密度分布作进一步的说明.表 5 是掺杂体系中空穴态密度积分与价带积分的比率,可以看出共掺体系中随着 Cd 原子数目的增加空穴态在

价带中所占比例也随着增大,对比态密度图,发现掺入施主 O, Cd 原子的态密度比单掺 Cd 体系的态密度展宽了,且在费米能级附近的态密度峰值明显降低,氧的引入,使 Cd-4d 态和临近的 N-2p 态之间轨道杂化增强,轨道重叠加剧. 施主 O 不是 p 型材料的有效复合中心,而是对 Cd 起激活作用. 在掺杂体系中 Cd 与 O 的相互吸引克服了 Cd 受主原子间的相互排斥,可有效提高受主掺杂浓度及系统的稳定性,对降低受主杂质的激活能有重要作用.

表5 掺杂体系空穴态密度积分与价带态密度积分的比率

掺杂质	Cd	Cd-O	Cd ₂ -O	Cd ₃ -O	Cd ₄ -O
比率/%	0.92	0.24	0.81	1.40	1.93

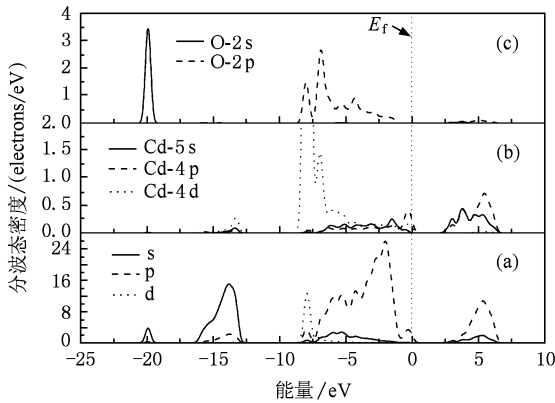


图6 Cd-O 掺杂 AlN (a), Cd (b) 及 O (c) 的分波态密度图

图7是 Cd_n-O (n = 1, 2, 3, 4) 掺杂 AlN 体系的总体态密度图,从前面计算的结合能知道 Cd₃-O 和 Cd₄-O 体系的结合能相差很少,因此在 Cd_n-O (n = 1, 2, 3, 4) 掺杂 AlN 体系中 Cd₃-O 作为 Cd₂-O 和 Cd₄-O 的过渡态,其特性更偏向 Cd₄-O 掺杂系统. 对比发现随着 Cd 掺杂含量的增加, Cd-O, Cd₂-O, Cd₄-

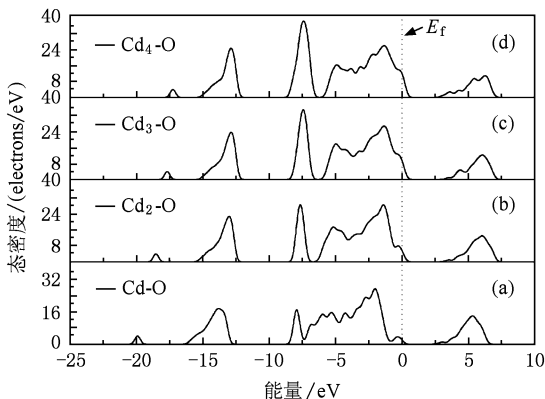


图7 Cd_nO 共掺杂 AlN 的总态密度

O 掺杂 AlN 的价带随着 Cd 含量的增加向高能方向移动,这是由于 Cd-O 掺杂系统在价带顶,由于轨道杂化作用加强引入杂质能级,该杂质能级上的电子具有很强的能量,一方面排斥价带电子向低能方向移动,另一方面容易被激发而使空穴主要分布在杂质能级上,从而使价带被展宽. 计算所得的 Cd₂-O 价带最大值比单掺 Cd 的价带最大值小 0.03 eV,这和文献[26,27]提到的共掺杂通过形成 A-D-A 复合体减小受主能级是一致的.

5. 差分电荷密度分布及电荷布居分布

通过计算未掺杂和掺杂情况下的电荷密度分布和电荷布居分布,可以分析固体原子间的成键情况、电荷分布、转移和化学性质^[28]. 表6是未掺杂、掺 Cd 以及掺杂 Cd-O 的 AlN 电荷布居数和键长的比较,可以看出未掺杂 AlN 体系平行 c 轴方向的 Al-N 键长明显比垂直 c 轴方向的 Al-N 键长要长,而且它的电荷布居数也比垂直 c 轴方向 Al-N 布居数要小很多,这说明在未掺杂 AlN 体系中,存在离子键特性的共价键,垂直 c 轴方向的 Al-N 键共价特性比平行 c 轴方向共价特性强. 掺杂 Cd 的 AlN 体系中,垂直 c 轴方向和平行 c 轴方向 Cd-N 的键长和布居数相同,这说明 Cd-N 键的性质在 AlN 中没有明显差异.

表6 优化后的各体系布居数及键长比较

掺杂质	键	布居数	键长/nm
未掺杂	Al-N*	0.55	0.1871
	Al-N**	0.62	0.1859
Cd	Cd-N*	0.30	0.2144
	Cd-N**	0.30	0.2144
Cd-O	Cd-O*	0.04	0.2281
	Cd-N**	0.37	0.2088

* 表示平行于 c 轴方向; **表示垂直于 c 轴方向.

比较掺杂 Cd 的 AlN 体系和未掺杂 AlN 体系,发现 Cd-N 比 Al-N 键长明显偏大,而且电荷布居数减小近一半,表明 Cd-N 的离子键特性明显,在成键上没有 Al-N 键稳定. 对比 Cd-O 掺杂体系的电荷布居数,发现 Cd-O 键的键长比 Cd-N 键更长,电荷布居数仅为 0.03,掺杂体系中表现出离子键特性,从图8中可以看出 Cd-O 键具有方向性特征, Cd-O 键

表 7 Cd₂-O、Cd₃-O 及 Cd₄-O 掺杂体系的电荷布居

掺杂质	键	布居数	键长/nm
Cd ₂ -O	Cd-N *	0.31	0.2156
	Cd-O *	0.16	0.2246
	Cd-N **	0.33	0.2129
	Cd-O **	0.18	0.2194
Cd ₃ -O	Cd-N *	0.38	0.2171
	Cd-O *	0.25	0.2181
	Cd-N **	0.31	0.2159
	Cd-O **	0.25	0.2144
Cd ₄ -O	Cd-N *	0.41	0.2184
	Cd-O *	0.32	0.2122
	Cd-N **	0.29	0.2167
	Cd-O **	0.28	0.2119

* 表示平行于 c 轴方向; **表示垂直于 c 轴方向.

电子更偏向氧,这是因为氧比 Cd 更容易得电子. 同时垂直 c 轴方向的 Cd-O 键的电荷布居数比单掺 Cd 的电荷布居数大,键长也有所减小,说明 Cd-O 共掺杂体系中, Cd-O 成键微弱,而 Cd-N 成键作用加强,前面态密度分析发现 Cd 与 N 发生轨道杂化,形成的杂质能级越过费米能级占据价带最高能级,显示 p

型半导体特性, Cd-N 的成键作用加强,说明同比例的 Cd 结合更多的 N,一方面溶解在 AlN 体系中的 Cd 增加, Cd-N 轨道杂化作用加强对共价特性有增强的趋势;另一方面适当控制氧和 Cd 的浓度,使 Cd-O 结合概率减小,即减小受主和施主的复合概率,对提高空穴浓度有很大帮助.

表 7 中给出了 Cd₂-O、Cd₃-O 及 Cd₄-O 掺杂 AlN 的电荷布居数和键长,在同等氧含量 AlN 掺杂体系中,随着掺杂体系中氧结合的 Cd 原子数目的增加, Cd-O 的电荷布居数变大,键长变短,相互作用加强,共价特性明显,而垂直 c 轴方向, Cd-N 键的成键作用减弱,这主要是由于氧的得电子能力比 N 强, Cd-O 成键作用加强,同等含量的氧吸引更多的 Cd 原子形成 Cd_n-O 复合体,这些复合体中的 Cd 原子又与周围的 N 原子相互作用,尽管垂直 c 轴方向的 Cd-N 键的布居数随 Cd 原子数目增加而减小,而平行 c 轴方向的 Cd-N 键电荷布居数却增加. 结合图 7 的总体态密度图,在费米能级附近的电子态密度增加,越过费米能级部分的态密度积分也是呈增大趋势,这说明 Cd-N 在 Cd_n-O 掺杂体系中的成键作用加强,即在同等 O 含量的掺杂体系中, Cd_n-O 复合体掺杂增大了 Cd 受主浓度,减小 Cd 和 O 的复合概率实

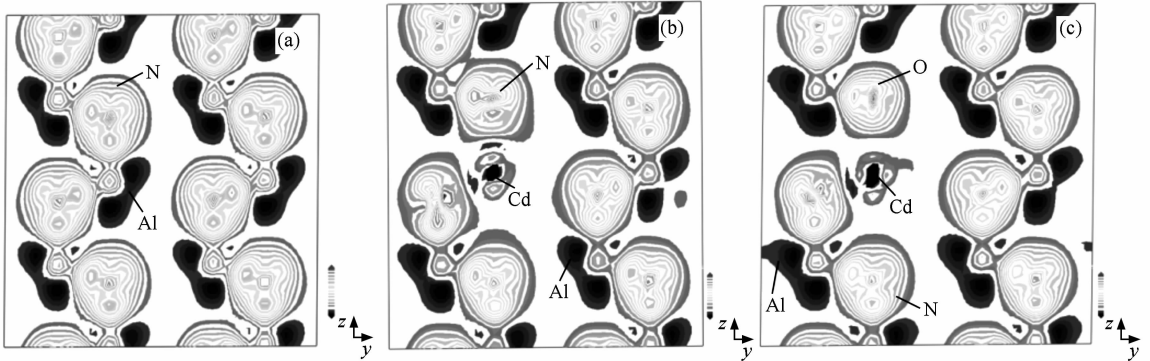


图 8 AlN 未掺杂(a)、掺杂 Cd (b)和掺杂 Cd-O (c)的差分电荷密度分布图

现了 p 型浓度的提高.

6. 结 论

本文采用基于 DFT 的第一性原理平面波超软赝势法对 Cd:O 共掺杂纤锌矿 AlN 的电子结构和 p 型特性进行研究,表明 Cd 在纤锌矿 AlN 中引入深受主能级,始终占据价带顶的杂质能级是由 Cd-4d

态和 N-2p 态通过轨道杂化作用形成的. 作为激活施主 O 不是 p 型材料的有效复合中心,而是对受主掺杂 Cd 起激活作用,它能有效提高受主掺杂浓度和系统的稳定性. 研究表明通过共掺方法提高了 Cd 在 AlN 中的固溶度, O 的引入一方面降低了单掺杂 Cd 的受主激活能,另一方面使 Cd-N 的成键作用加强,减小了由 N 形成的空位施主对 Cd 的补偿作用,对于提高 AlN 的空穴浓度有重要意义.

- [1] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T 2006 *Nature* **441** 25
- [2] Monemar B, Mater J 1999 *Sci. ; Mater. Electron* **10** 227
- [3] VandeWalle C G, Stampfl C, Neugebauer J 1998 *J. Cryst. Growth* **189-190** 505
- [4] Korotkov R Y, Gregie J M, Wessels B W 2002 *Opto-Electron. Rev.* **10** 244
- [5] Wu R Q, Shen L, Yang M, Sha Z D, Cai Y Q, Feng Y P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 073203
- [6] Alex Zunger 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 59
- [7] Korotkov R Y, Gregie J M, Wessels B W 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 222
- [8] Tetsuya Akasaka, Toshiki Makimoto 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 041902
- [9] Segall M D, Lindan P, Probet M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [10] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [11] Anderson Janotti, David Segev, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045202
- [12] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [13] Sham L J, Schluter M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1888
- [14] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 767
- [15] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhou W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [16] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [17] Fara A, Bernardini F, Fiorentini V 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2001
- [18] Nam K B, Nakarmi M L, Li J, Lin J Y, Jiang H X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 878
- [19] Nakarmi M L, Nepal N, Ugolini C, Altahtamouni T M, Lin J Y, Jiang H X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 152120
- [20] Fiorentini V, Bernardini F, Bosin A, Vanderbilt D, in Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by M. Scheffler and R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996) p2877
- [21] Wang H, Chen A B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125212
- [22] Ilegems M, Dingle R, Logan R A 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 3797
- [23] Ding S F, Fan G H, Li S T, Xiao B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4062 (in Chinese) [丁少峰、范广涵、李述体、肖冰 2007 物理学报 **56** 4062]
- [24] Ye H G, Chen G D, Zhu Y Z, Zhang J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5376 (in Chinese) [耶红刚、陈光德、竹有章、张俊武 2007 物理学报 **56** 5376]
- [25] Zhang Y, Liu W, Niu H B 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035201
- [26] Katayama-Yoshida H, Kato R, Yamamoto T 2001 *J. Cryst. Growth* **231** 429
- [27] Yamamoto T Y, Katayama-Yoshida H 1998 *J. Cryst. Growth* **189-190** 532
- [28] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈坤、范广涵、章勇、丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]

Study of the electronic structure and the properties of p-type doping in Cd:O codoped AlN^{*}

Gao Xiao-Qi Guo Zhi-You[†] Cao Dong-Xing Zhang Yu-Fei Sun Hui-Qing Deng Bei

(*Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China*)

(Received 17 April 2009; revised manuscript received 30 August 2009)

Abstract

In order to investigate the properties of the p-type doping and reveal the mechanism of the hole concentration increasing after Cd:O codoping of wurtzite AlN, we have carried out first-principles calculations based on density-functional theory (DFT) for wurtzite AlN system. By calculating the binding energy of the Cd_n-O ($n = 1, 2, 3, 4$) complex codoped AlN we found that Cd:O can be stabilized and the solubility of Cd can be increased in the system. We analysed the activation energies of the Cd and Cd₂-O doped AlN and found that the activation energy of Cd₂-O was decreased by 0.21 eV from that of Cd, which showed that the hole concentration of Cd₂-O doped system was raised 10³ times as that of Cd. We compared the band structures and densities of states, and found that the electrons of Cd atom on the 4d orbit moving to 2p orbit of N atom results in that the impurity levels which appeared near the Fermi level always occupy the highest valence band. Increasing the number of Cd atoms, the holes can occupy more states. In order to reduce the combining probability of Cd and O, hence, to enhance the Cd-N covalent characteristics and improve the hole concentration, it is important to control properly the concentrations of Cd and O.

Keywords: Cd:O codoped, wurtzite AlN, electronic structure, p-type doping property

PACC: 7115A, 7115M, 7125

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674051 and 60877069), the Research Project of Science and Technology of Guangzhou, Guangdong Province, China (Grant Nos. 2007A010500011 and 2008B010200041).

[†] Corresponding author. E-mail: guozy@scnu.edu.cn