

## Be, O 共掺杂实现 p 型 AlN 的第一性原理研究\*

袁娣<sup>1)2)†</sup> 黄多辉<sup>1)2)‡</sup> 罗华锋<sup>1)</sup>

1) (计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644007)

2) (宜宾学院物理与电子工程学院, 宜宾 644007)

(2011 年 10 月 29 日收到; 2011 年 12 月 28 日收到修改稿)

基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 研究了掺杂和非掺杂 AlN 体系的晶格参数、能带结构、总体态密度、分波态密度、差分电荷分布及电荷集居数. 计算结果表明: Be 掺杂 AlN 晶体能够在能隙中形成深受主能级, 空穴载流子局域于价带顶, 而引入了激活施主 O 原子的 Be, O 共掺杂方法, 能使受主能带变宽、非局域化特征明显. 同时, 受主能级向低能方向移动, 形成了浅受主能级, 从而提高了 Be 原子的掺杂浓度和系统的稳定性. Be, O 共掺杂更有利于获得 p 型 AlN.

**关键词:** 第一性原理, 电子结构, Be 掺杂 AlN, Be-O 共掺杂 AlN

**PACS:** 71.15.Dx, 71.15.Mb

## 1 引言

近年来, 以 III—V 族化合物为代表的宽禁带半导体材料由于其高功率微波器件、高功率发光器件和紫外光电子器件等方面的发展和运用而引起了人们的广泛兴趣, 被称为第三代半导体. 在 III—V 族化合物中 AlN 原料丰富、无毒无污染, 是一种新型的环保性半导体材料. 它是 III—V 族化合物中具有禁带最宽的直接带隙半导体材料, 其禁带宽度  $E_g = 6.2 \text{ eV}$ <sup>[1]</sup>, 带间跃迁发射波长可进入深紫外波段, 适于制备蓝绿光、紫外、深紫外光电子器件和其他发光体的基体材料<sup>[2,3]</sup>. AlN 由于具有突出的光电性能, 使其在半导体光电器件领域拥有广泛的应用空间, 从而受到人们的高度重视. 2006 年 Taniyasu 等<sup>[4]</sup> 利用 Si 和 Mg 作为 n 型和 p 型杂质源掺杂 AlN, 制备出了发光波长为 210 nm 的固态发光器件 (LED), 这是至今为止 LED 器件中所发出的最短波长的光. 但是对于 AlN 来说, n 型掺杂剂较容易获得, p 型掺杂剂的掺杂效率很低, 这主要是因为 p 型杂质溶解度较低, 离化能过大以及

本身缺陷的自补偿效应造成的, 以致至今都无法实现 AlN 基的固态发光器件实用化. 因此, 制备高效的 p 型层是研究 AlN 在光电器件领域广泛应用的重点和热点.

目前共掺杂技术成为 AlN 获得 p 型层的主要途径. 首先 Yamamoto 和 Yoshida<sup>[5]</sup> 提出了施主-受主共掺杂理论, 该理论认为通过施主-受主之间的强吸引作用, 可以克服受主间的相互排斥力, 从而降低受主能级, 并同时升高施主能级, 即使受主和施主能级同时浅化<sup>[6,7]</sup>, 从而提高空穴浓度. 在理论上, Wu 等<sup>[8]</sup>, 高小奇等<sup>[9]</sup> 利用第一性原理赝势方法, 研究发现受主掺杂元素 Mg, Cd 和激活施主 O 原子共掺杂 AlN 可以有效地提高空穴载流子浓度. 然而有计算表明 Be 是比 Mg, Cd 更好的 p 型掺杂剂<sup>[2,10]</sup>, Ploog 和 Brand 也已经证实了 Be 和 O 共掺杂 III 族氮化物可以实现 III 族氮化物的 p 型层<sup>[11]</sup>. 然而对于 Be 和 O 共掺杂 AlN 晶体的理论计算和分析却少有报道. 本文利用第一性原理赝势方法, 对 Be 和 O 共掺杂 AlN 的电子结构进行了细致的分析研究. 研究结果表明: Be 和 O 共掺杂有助于实

\* 四川省教育厅科研基金 (批准号: 09ZC048) 和宜宾学院项目 (批准号: 2011z11) 资助的课题.

† E-mail: yuandi19792000@yahoo.com.cn

‡ E-mail: hdh912.student@sina.com

现 AlN 的 p 型掺杂.

## 2 理论模型与计算方法

### 2.1 理论模型

AlN 一般具有纤锌矿和闪锌矿两种结构, 在自然条件下的稳定相是六方纤锌矿结构, 属于  $P63mc$  空间群, 对称性为  $C_{6v-4}$ . 晶格常数  $a = b = 0.3112$  nm,  $c = 0.4982$  nm,  $c/a = 1.601$ <sup>[12]</sup>. 每一个单胞是以 Al 原子为中心、周围被四个 N 原子包围组成的变形四面体. 本文中 AlN 晶体的超晶胞由 32 个原子组成, 是在 AlN 原胞的  $a, b, c$  基矢量方向扩展两个单位后得到  $(2 \times 2 \times 2)$  的超晶胞模型, 如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, AlN 的配位体是一个三角锥, AlN 底边边长稍大于棱长, 锥顶原子与中心原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长. 本文所有计算的 Be, O 共掺杂 AlN 超晶胞晶体结构模型如图 2 所示, 其中一个 O 原子取代 AlN 中的一个 N 原子, 另一个 Be 原子取代 O 原子最邻近位置的 Al 原子.

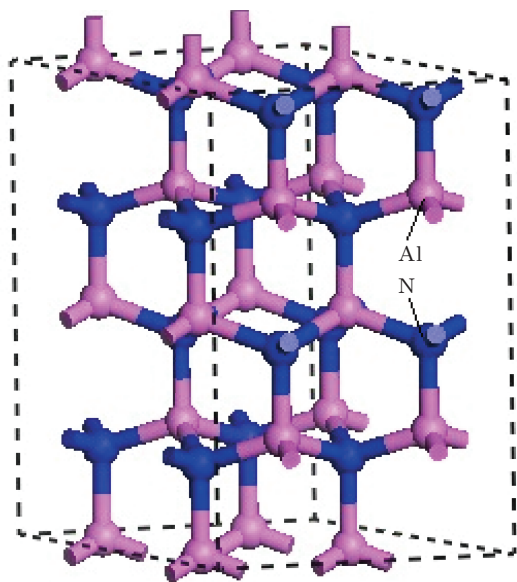


图 1 AlN 超晶胞

### 2.2 计算方法

文中所有的计算工作都是基于密度泛函理论的平面波基组的赝势从头算程序 CASTEP<sup>[13]</sup> 完成的. 计算中选取的平面波截断能量  $E_{\text{cut}}$  为 380 eV, 不考虑自旋 - 轨道耦合, 交换 - 关联能采用广义

梯度近似 GGA-PBE 进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法之一<sup>[14]</sup>. 离子实与价电子之间的相互作用势采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential, USP)<sup>[15]</sup> 来描述. 计算中选取 Al, N, Be, O 的价电子组态分别为: Al-3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, N-2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>, Be-2s<sup>2</sup>, O-2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. 在全 Brillouin 区,  $K$  点网格选取为  $5 \times 5 \times 3$ . 本程序对以下 4 个参数同时优化, 采用了 BFGS 算法, 其单原子收敛精度为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 原子的最大位移收敛精度为  $5 \times 10^{-5}$  nm, 原子间的相互作用力收敛精度为 0.1 eV/nm, 晶体内应力收敛精度为 0.02 GPa. 优化结果是 4 个参数均达到收敛标准, 计算结果令人满意.

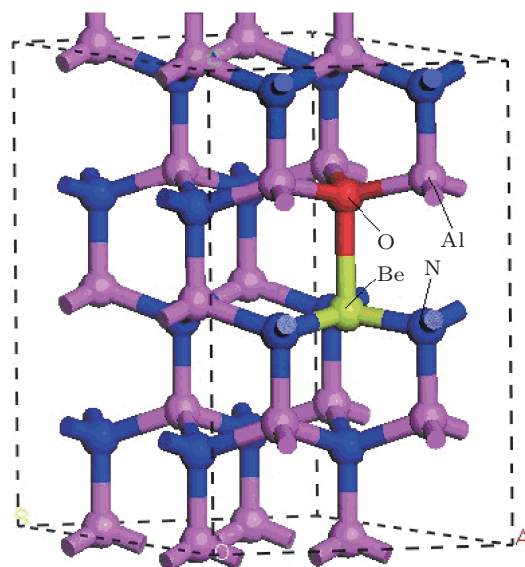


图 2 Be, O 共掺 AlN 超晶胞

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 晶格结构

为了保证计算结果的可靠性, 首先对理想 AlN 和 Be, O 掺杂 AlN 超晶胞进行了几何优化, 确定其晶格常数, 计算结果如表 1 所示. 同时表 1 中还给出了文献 [1] 和 [12] 的实验值. 从表 1 中可以看出, 优化后得到的理想 AlN 的计算值和实验值之间符合较好, 其相对误差不超过 1.7%, 都在允许的误差范围 1%—2% 之间, 这表明计算方法合理, 计算结果是正确的. 从表 1 中可以看出, 不同掺杂体系的超晶胞体积均比理想 AlN 的小. 这是因为 Be 的离子半径 0.031 nm 和共价半径 0.09 nm, 均小于 Al 的

离子半径 0.051 nm 和共价半径 0.118 nm, 同时 O 的离子半径 0.132 nm 和共价半径 0.073 nm, 也均小于 N 的离子半径 0.146 nm 和共价半径 0.075 nm. Be, O 分别替换 Al 和 N 后晶胞体积本应该会大幅度减小, 但是表中晶胞体积减小不是很明显, 这主要是因为 O 原子的电负性很大, 掺杂以后与 Be 形

成强离子键造成的. 从表 1 中还可以看出, 我们计算得到的理想 AlN 直接带隙宽度  $E_g = 4.850$  eV, 与实验值 6.2 eV 的相对误差约为 22%, 这因为广义梯度近似 GGA 在计算  $E_g$  时普遍存在误差而造成的, 一般误差范围在实验值的 30% 左右 [9], 但这并不影响对于 AlN 的电子结构的理论分析 [16,17].

表 1 晶格常数与禁带宽度

	$a$ / nm		$c$ / nm		$c/a$		$V_0$ / nm <sup>3</sup>	$E_g$ / eV	
	实验值 [12]	计算值	实验值 [12]	计算值	实验值 [12]	计算值		实验值 [1]	计算值
AlN	0.3112	0.3059	0.4982	0.4905	1.601	1.603	0.3181	6.2	4.85
AlN: Be	—	0.3052	—	0.4886	—	1.601	0.3152	—	5.12
AlN: Be-O	—	0.3040	—	0.4916	—	1.617	0.3148	—	4.57

## 3.2 电子结构分析

### 3.2.1 理想 AlN 和 Be 掺杂 AlN 的电子结构

为了比较掺杂体系, 我们首先对理想 AlN 能带结构和态密度进行了详细的计算. 图 3 为 AlN 能带结构图和态密度图. 从计算结果可以看出, AlN 的直接带隙结构、导带和价带的电子组态都和以前计算的结果相一致, 并且对于 AlN 的电子结构已有很多文献做过详细的分析 [16,17], 在此不再做具体的讨论.

图 4 为 Be 掺杂 AlN 的能带结构和分波态密度图. 从能带图中可以看出 Be 掺杂 AlN 的费米能级进入价带顶, 形成简并态, 使得 AlN 价带顶附近出现了多余的空穴载流子, 在费米能级附近引入了受主能级. 同时从分波态密度图中可以看出, 掺杂体系在价带顶形成的多余的空穴载流子主要是 Be 原子和 N 原子 2p 态提供的. 经分析发现, AlN 掺入 Be 以后, Be 邻近的 N 原子的分波态密度在上价带区域变得比较聚集, 并且向着高能方向移动, 在上价带顶处也分布得比较平滑, 这主要是因为 Be 原子的 2s 态和 N 原子的 2p 态电子态轨道产生了杂化的结果. 同时邻近的 Al 原子态密度变得弥散, 向高能方向移动. 计算 Be 掺杂 AlN 费米能级到价带顶的电子态密度数为 1.43, 由此可见 Be 掺杂 AlN 都能够提高空穴浓度, 形成 p 型电导. 但是从 Be 原子的分波态密度图中看出, Be 原子的多数的电子态位于价带顶的费米能级附近, 在费米能级附近形成了强局域化分布, 从而在费米能级处引入了一窄的深受主能级, 这使得费米能级附近的空穴载流子数大大增加, 从而增大了原子间的相互排斥作用和系统

的能量, 直接导致 Be 掺杂浓度较低, 掺杂系统不稳定. 同时, AlN 的本征缺陷使得它具有严重的自补偿现象 [1], 所以用纯 Be 原子掺杂是很难得到理想的 p 型 AlN.

### 3.2.2 Be-O 共掺杂 AlN 的电子结构

图 5 为 Be-O 共掺杂 AlN 的能带结构和分波态密度图. 从图中可以看出, 由于 O 的加入, O 原子的 2s 态在 -18 eV 附近产生了一条能带, 该能带离价带较远, 对价带电子分布影响不大. Be-O 共掺杂在 AlN 的价带顶引入了很窄的杂质能级, 该杂质能级具有很强的局域性, 这主要是 Be 原子的 2s 态与 N 原子 2p 态强烈杂化所形成的, 而在下价带主要是 Be 原子的 2s 态和 O 原子的 2p 态电子轨道杂化的结果. 对比图 4(c) 和图 5(c) Be 的分波态密度图, 以及把 Be-O 共掺杂 AlN 中 Be 原子总态密度和 Be 掺杂 AlN 中 Be 原子总态密度做对比, 如图 6 所示. 发现当 O 原子掺入后, Be 原子态密度明显比单掺 Be 的态密度图有所展宽, 并且 Be 原子的态密度在费米能级附近的峰值有明显的降低, 可见 O 原子的加入使得 Be 原子的 2s 态与 Be 原子邻近的 N 原子 2p 态电子轨道杂化增强, 从而加剧了轨道重叠, 同时减弱了相互排斥效应, 并且有效地增强了各个原子上的非局域化载流子, 提高了杂质原子的掺杂浓度. 施主 O 原子不是 p 型材料的有效复合中心, 而是对 Be 原子起到激活的作用. 从以上的分析可以看出通过 Be-O 共掺杂方法, 可以使施主 O 原子和受主 Be 原子相互吸引来克服受主 Be 原子间的相互排斥效应, 使得受主 Be 原子掺杂态非局域化, 从而有效地提高受主 Be 原子掺杂浓度和系

统的稳定性. Be-O 共掺杂可以实现 p 型 AlN 的高浓度掺杂, 从而为实验上 O 的掺入有助于实现 AlN 的 p 型掺杂提供了理论支持.

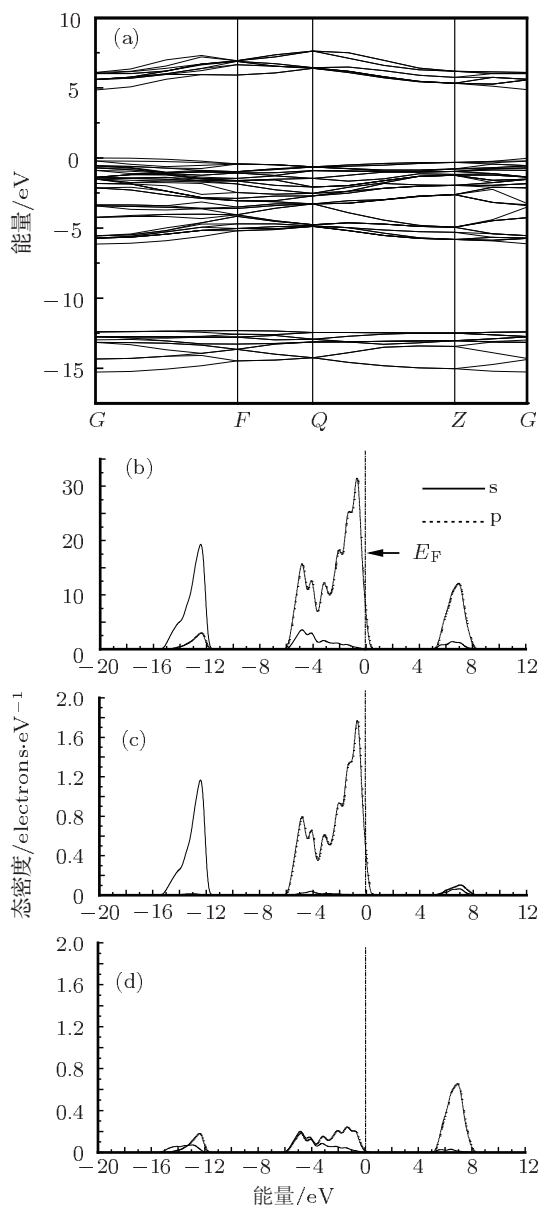


图3 AlN 的能带结构和分波态密度图 (a) 能带结构; (b) AlN 的分波态密度图; (c) N 的分波态密度图; (d) Al 的分波态密度图

### 3.3 差分电荷密度分布及电荷集居分析

为了能够直观地分析 AlN 的 p 型掺杂机理, 我们计算了未掺杂和不同掺杂情况下 AlN 的差分电荷密度分布和电荷集居数分布. 通过分析可以了解固体单胞中原子间的电荷的分布、成键情况、转移和化学性质. 图 7 示出了未掺杂和不同掺杂情况下 AlN 的典型结构晶面 (110) 的差分电荷密度分

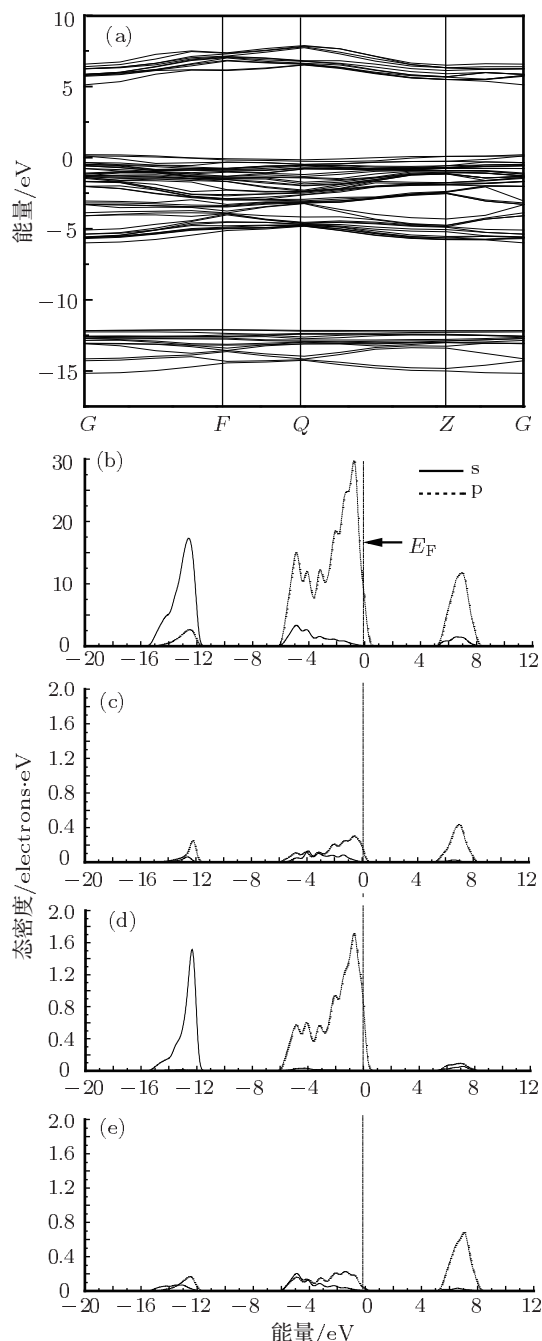


图4 Be 掺杂 AlN 的能带结构和分波态密度图 (a) Be 掺杂 AlN 能带结构; (b) Be 掺杂 AlN 的分波态密度图; (c) Be 的分波态密度图; (d) N 的分波态密度图; (e) Al 的分波态密度图

布. 从图中可以看出, 在未掺杂和掺杂情况下, 其电荷的分布发生了重新分配, 原子间的成键性质也有很大差异, 同时原子间的相互作用也存在不同. 对未掺杂的 AlN, Al 原子和 N 原子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. 从图 7(b) 和 (c) 中可以看出, 随着杂质原子的掺入, 掺杂体系中的杂质原子与周围的电荷发生了相互作用, 其电荷分布发生了很大的变化. 从图 7(b) 可以明显看出, 当 Be 替换 Al 时, Be

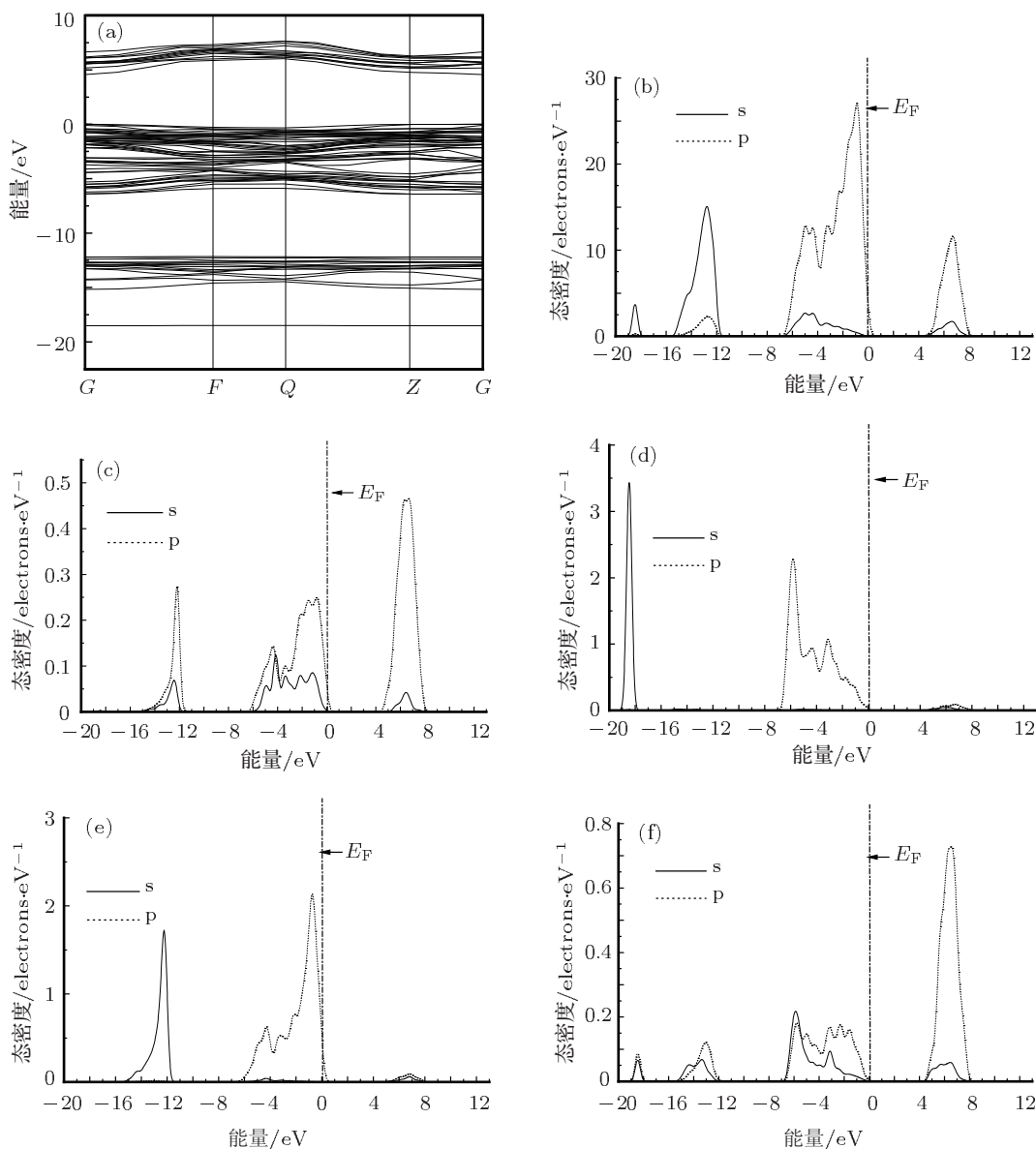


图5 Be-O共掺杂AlN的能带结构和分波态密度图 (a) Be-O掺杂AlN能带结构; (b) Be-O掺杂AlN的分波态密度图; (c) Be的分波态密度图; (d) O的分波态密度图; (e) N的分波态密度图; (f) Al的分波态密度图

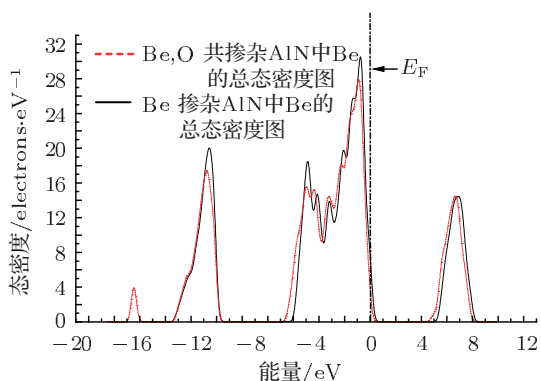


图6 Be-O共掺杂AlN和Be掺杂AlN中Be原子总态密度对比图

原子与Be原子临近的N原子发生了电子轨道杂

化, 在杂质周围形成空穴, 大量空穴之间的相互排斥效应将使载流子在能隙中形成一窄深的受主能级, Be掺杂AlN显示p型半导体特征. 从图7(c)中可以看出, 随着O原子的掺入, Be—O键出现断裂的趋势, Be原子和O原子形成强离子键特征, 但对比图7(b)发现Be—N的共价特性比单掺Be时的更加明显, 说明Be—N成键作用比单掺Be时的更强, Be—N成键作用加强, 说明同比例的Be结合了更多的N, 这与前面态密度分析发现Be与N发生轨道杂化, 形成杂质能级越过费米能级占据价带顶相一致. 可见O原子的加入使得Be在AlN体系中的溶解度增加, 对Be原子起到了激活的作用.



表 2 是未掺杂 AlN 和不同掺杂体系 AlN 原子间电子云重叠集居分布和键长变化. 从表 2 中也可以看出, 单掺 Be 原子的掺杂体系原子间的键长明显比未掺杂有所减小, 而电荷集居数在平行  $c$  轴方向没有什么变化, 但在垂直  $c$  轴方向略有减少. 随着 O 原子的掺入, 在平行于  $c$  轴方向上 Be—O 键长比 Be—N 键长更长,

而电荷集居数却只有 0.09, Be—O 键呈现强离子键特征, 但是共掺的 Be—N 键长在垂直  $c$  轴方向上比单掺键长更短, 电荷集居数比单掺更大. 由此可以说明 O 原子的掺入激活了 Be 原子, 使得 Be 原子和 N 原子的电子轨道杂化增强, 从而加剧了轨道重叠, 实现 AlN 的 p 型化, 这与前面态密度分析一致.

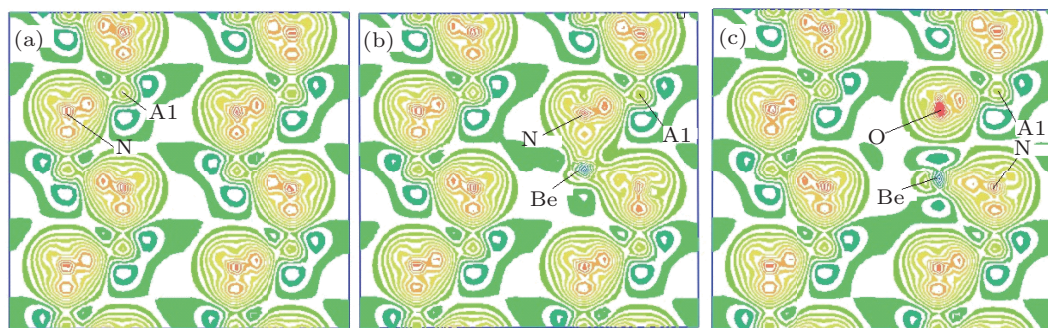


图 7 典型晶面 (110) 差分电荷密度分布图 (a) AlN 的差分电荷密度; (b) Be 掺杂 AlN 的差分电荷密度; (c) Be-O 共掺杂 AlN 的差分电荷密度

表 2 未掺杂 AlN 和掺杂 AlN 原子间的集居重叠数与键长

未掺杂 AlN			Be 掺杂 AlN			Be-O 掺杂 AlN		
键	电子云集居数	键长/nm	键	电子云集居数	键长/nm	键	电子云集居数	键长/nm
N—Al*	0.55	0.1872	Be—N*	0.55	0.1791	Be—O*	0.09	0.2366
N—Al**	0.62	0.1859	Be—N**	0.57	0.1842	Be—N**	0.69	0.1736

\* 表示平行于  $c$  轴方向; \*\* 表示垂直于  $c$  轴方向

## 4 结论

本文采用第一性原理平面波赝势方法对纤锌矿结构的 AlN 晶体和 Be-O 掺杂 AlN 晶体的电子结构和 p 型机理进行了分析计算, 发现 Be 掺杂 AlN 晶体能够在能隙中形成深受主能级, 实现 AlN 晶

体的 p 型电导. 随着激活施主 O 原子的引入, 能有效地激活 Be 原子, 使受主能级带变宽, 非局域化特征明显, 形成了浅受主能级. 研究表明 O 原子能有效地提高受主 Be 原子在 AlN 中的掺杂浓度, 因而 Be-O 共掺杂更有利于实现 AlN 的 p 型掺杂.

[1] Ye H G, Chen G D, Zhu Y Z, Zhang J W 2009 *Acta Phys. Sin.* **56** 5376 (in Chinese) [耶红刚, 陈光德, 竹有章, 张俊武 2009 物理学报 **56** 5376]

[2] Zhang Y 2008 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [张勇 2008 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]

[3] Li Z J, Tian M, He L L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098101 (in Chinese) [李志杰, 田鸣, 贺连龙 2011 物理学报 **60** 098101]

[4] Taniyasu Y, Kasu I M, Makimoto T 2006 *Nature* **441** 325

[5] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **38** L166

[6] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]

[7] Ye Z Z, Lü J G, Zhan Y Z, He H P 2009 *ZnO: Doping and Application* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p105 (in Chinese) [叶志镇, 吕建国, 张银珠, 何海平 2009 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用 (杭州: 浙江大学出版社) 第 105 页]

[8] Wu R Q, Shen L, Yang M, Sha Z D, Cai Y Q, Feng Y P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 073203

- [9] Gao X Q, Guo Z Y, Cao D X, Zhang Y F, Sun H Q, Deng B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3418 (in Chinese) [高小奇, 郭志友, 曹东兴, 张宇飞, 孙慧卿, 邓贝 2010 物理学报 **59** 3418]
- [10] Dong Y C, Guo Z Y, Bi Y J, Lin Z 2009 *Journal of South China Normal University* **1** 55 (in Chinese) [董玉成, 郭志友, 毕艳军, 林竹 2009 华南师范大学学报 **1** 55]
- [11] Zunger A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **89** 29
- [12] Ishihara M, Li S J, Yumoto H, Akashi K, Ide Y 1998 *Thin Solid Films* **316** 152
- [13] 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
- [14] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Dong Y C, Guo Z Y, Bi Y J, Lin Z 2009 *Chin. J. Lumin.* **30** 314 (in Chinese) [董玉成, 郭志友, 毕艳军, 林竹 2009 发光学报 **30** 314]
- [17] Zhang L M, Fan G H, Ding S F 2007 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **23** 1498 (in Chinese) [张丽敏, 范广涵, 丁少锋 2007 物理化学学报 **23** 1498]

## First-principles study of Be, O codoped p-type AlN\*

Yuan Di<sup>1)2)†</sup> Huang Duo-Hui<sup>1)2)‡</sup> Luo Hua-Feng<sup>1)</sup>

1) (*Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644007, China*)

2) (*Department of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China*)

(Received 29 October 2011; revised manuscript received 28 December 2011)

### Abstract

By using the first-principles ultrasoft pseudo-potential approach of the plane wave based on the density functional theory, the electronic structures and their changes, the bandstructures, the densities of states, and the charge densities of pure Be-doped and Be-O codoped wurtzite AlN are calculated. The calculation results reveal that Be-doped wurtzite AlN gives rise to the formation of deep Be acceptor levels in the band gap and the carriers (hole) are localized near the top of the valence band, and the introduction of activated donor O atoms makes the acceptor level wider and the non-local characteristics distinctive, and can cause the primary level to shift toward the low energy, forming a shallow acceptor level, thereby enhancing the doping concentration of Be atoms and the stability of the system. Be, O co-doped p-type is more conducive to obtaining AlN.

**Keywords:** first-principles, electronic structure, Be-doped wurtzite AlN, Be-O codoped wurtzite AlN

**PACS:** 71.15.Dx, 71.15.Mb

\* Project supported by the Scientific Research Fund of Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 09ZC048) and the Foundation of Yibin University, China (Grant No. 2011z11).

† E-mail: yuandi19792000@yahoo.com.cn

‡ E-mail: hdh912.student@sina.com