

Ga 空位对 GaN:Gd 体系磁性影响的第一性原理研究

侯振桃 李彦如 刘何燕 代学芳 刘国栋 刘彩池 李英

Effect of Ga vacancy on the magnetism in GaN:Gd: First-principles calculation

Hou Zhen-Tao Li Yan-Ru Liu He-Yan Dai Xue-Fang Liu Guo-Dong Liu Cai-Chi Li Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 127102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.127102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强激光照射对 6H-SiC 晶体电子特性的影响

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 6H-SiC

物理学报.2016, 65(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107101>

Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报.2015, 64(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

Ga<sub>2</sub> 基 Heusler 合金 Ga<sub>2</sub>XCr(X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱的第一性原理计算

First-principles investigations on tetragonal distortion, electronic structure, magnetism, and phonon dispersion of Ga<sub>2</sub>XCr (X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) Heusler alloys

物理学报.2015, 64(7): 077104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077104>

N, Fe, La 三掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 能带调节的理论与实验研究

Theoretical and experimental studies on N, Fe, La co-doped anatase TiO<sub>2</sub> band adjustment

物理学报.2015, 64(1): 017101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017101>

立方相 Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> 和 K<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> 的电子结构和结构不稳定性的第一性原理比较研究

Electronic structures and phase instabilities of cubic Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> and K<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>: a first-principles comparative study

物理学报.2014, 63(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167101>

# Ga空位对GaN:Gd体系磁性影响的第一性原理研究\*

侯振桃 李彦如 刘何燕 代学芳 刘国栋 刘彩池 李英†

(河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

(2016年1月10日收到; 2016年4月7日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理结合投影缀加平面波的方法, 研究了GaN中Ga被稀土元素Gd替代以及与邻近N或Ga空位组成的缺陷复合体的晶格常数、磁矩、形成能以及电子结构等性质. 结果发现, Gd掺杂GaN后禁带宽度变窄, 由直接带隙半导体转为间接带隙半导体; 单个Gd原子掺杂给体系引入大约 $7 \mu_B$ 的磁矩; 在Gd与Ga或N空位形成的缺陷复合体系中, N空位对引入磁矩贡献很小, 大约 $0.1 \mu_B$ , Ga空位能引入约 $2 \mu_B$ 的磁矩. 随着Ga空位的增多, 体系总磁矩增加, 但增加量与Ga空位的位置分布密切相关. 当Ga空位分布较为稀疏时, Gd单原子磁矩受影响较小, 但当Ga空位距离较近且倾向于形成团簇时, Gd单原子磁矩明显增加, 而且这种情况下空位形成能也最小.

**关键词:** GaN, 稀土掺杂, 电子结构, 磁学性质

**PACS:** 71.20.-b, 75.50.-y, 75.75.Lf

**DOI:** 10.7498/aps.65.127102

## 1 引言

宽禁带半导体GaN具有化学热稳定性强、发光特性好等优点<sup>[1-4]</sup>. 近年来, 以过渡金属或稀土元素作为磁性掺杂的GaN基稀磁半导体在自旋电子器件和光电子器件上的潜在应用, 引起了人们广泛的关注<sup>[5-9]</sup>. 通常认为, 只有居里温度达到室温以上的稀磁半导体才有潜在的应用价值. 相比于过渡元素, 稀土元素由于产生磁矩的4f电子较为局域化, 因此掺杂稀土元素的GaN基稀磁半导体大多具有较低的居里温度, 被认为应用价值不大. 然而, 2002年日本科学家实验发现GaN中掺杂稀土元素Gd后体系具有很大的磁矩和较高的居里温度<sup>[10]</sup>, 这些特性引起了人们对GaN中掺杂Gd(GaN:Gd)的极大兴趣.

目前, 已有许多实验和理论对GaN:Gd体系的磁性质进行了研究, 但是对于体系中Gd原子巨

大磁矩的来源仍没有达成共识. 日本的Teraguchi等<sup>[10]</sup>首次发现 $\text{Ga}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ 薄膜中居里温度大于400 K, 推测稀磁半导体GaGdN的高温铁磁性可能源于(Ga, Gd)N三元化合物. Dhar等<sup>[11-13]</sup>发现GaN中掺入非常少量的Gd后, Gd原子的磁矩能达到 $4000 \mu_B$ , 并解释说Gd原子巨大的磁矩可能与Gd通过GaN本征半导体产生的长程作用或GaN中的缺陷有关. Sofer等<sup>[14]</sup>通过植入La, Gd, Dy和Lu原子到GaN外延层, 推测Gd和Dy植入GaN外延层中出现的铁磁性质和移动电子调节Gd和Dy局部磁矩的铁磁相互作用有关. Roever等<sup>[15]</sup>提出了氧离子对加强GaN:Gd层的铁磁性起了重要作用. 王美娜等<sup>[16]</sup>计算发现GaN:Gd中间隙N或O可能是巨大磁矩的来源. 此外, Sanna等<sup>[17]</sup>研究了GaN中稀土(Eu, Er, 和Tm)缺陷组合及发光机理, 发现强局域4f电子的相互关联作用在 $RE_{\text{Ga}}$ 与Ga间隙或者N空位的组对中尤为重要. 此外, 也有研究认为掺杂Gd的GaN体

\* 国家自然科学基金(批准号: 11204064, 51271071)和河北省高等学校高层次人才科学研究项目(批准号: GCC2014023)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyingphy@126.com

系中阳离子空位缺陷的存在会导致体系产生大磁矩和高居里温度. 比如, Gohda 和 Oshiyama<sup>[18]</sup> 的理论研究指出 GaN:Gd 的铁磁性来源于阳离子空位; Thiess 等<sup>[19]</sup> 理论研究了 GaN 中掺杂 Gd 时存在 Ga 空位团簇时体系的热稳定性, 并预言 Ga 空位团簇的存在可能会导致体系的磁矩增大; Mishra 等<sup>[20]</sup> 实验推测 GaN:Gd 中当 Gd 的浓度较大时体系可能会形成缺陷复合物. 因此, 对 GaN:Gd 中缺陷复合物的类型及其对 Gd 原子磁矩的影响以及掺杂体系电子结构的研究有重要理论和实际意义.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了稀土 Gd 掺杂 GaN 后缺陷复合体的电子结构和磁性. 从理论上研究了 Gd 掺杂 GaN 中有 Ga 空位和 N 空位存在时体系的磁矩, 重点探讨了掺杂体系中 Ga 空位与掺杂元素之间的距离以及 Ga 空位的位置对 Gd 原子磁矩和体系总磁矩的影响.

## 2 计算模型和方法

### 2.1 计算模型

GaN 在常温常压下的热力学稳定结构为六角纤锌矿结构. 为了研究掺杂效应, 本文采用纤锌矿结构 GaN 的超胞模型, 分别研究了  $2 \times 2 \times 2$  (32 原子) 和  $2 \times 3 \times 3$  (72 原子) 两种超晶胞. 在搭

建晶胞时采用 GaN 的实验测量数据<sup>[21]</sup>, 即晶格常数  $a = b = 3.189 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.185 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.626$ , 这个值比理想的六角密堆积结构对应下的 1.633 要略小,

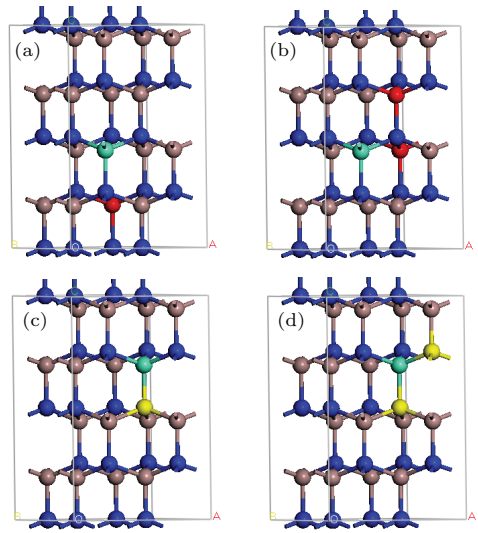


图 1 (网刊彩色) GaN:Gd 的缺陷复合体模型, 棕色原子代表 Ga 原子, 蓝色原子代表 N 原子, 绿色原子代表 Gd 原子, 红色代表 Ga 空位, 黄色代表 N 空位 (a)  $\text{Ga}_{14}\text{GdV}_{\text{Ga}}\text{N}_{16}$ ; (b)  $\text{Ga}_{13}\text{GdV}_{\text{Ga}_2}\text{N}_{16}$ ; (c)  $\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}}\text{N}_{15}$ ; (d)  $\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}_2}\text{N}_{14}$

Fig. 1. (color online) Defect supercell models of GaN:Gd. Brown for Ga atoms, green for Gd atoms, red for Ga vacancy, yellow for N vacancy: (a)  $\text{Ga}_{14}\text{GdV}_{\text{Ga}}\text{N}_{16}$ ; (b)  $\text{Ga}_{13}\text{GdV}_{\text{Ga}_2}\text{N}_{16}$ ; (c)  $\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}}\text{N}_{15}$ ; (d)  $\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}_2}\text{N}_{14}$ .

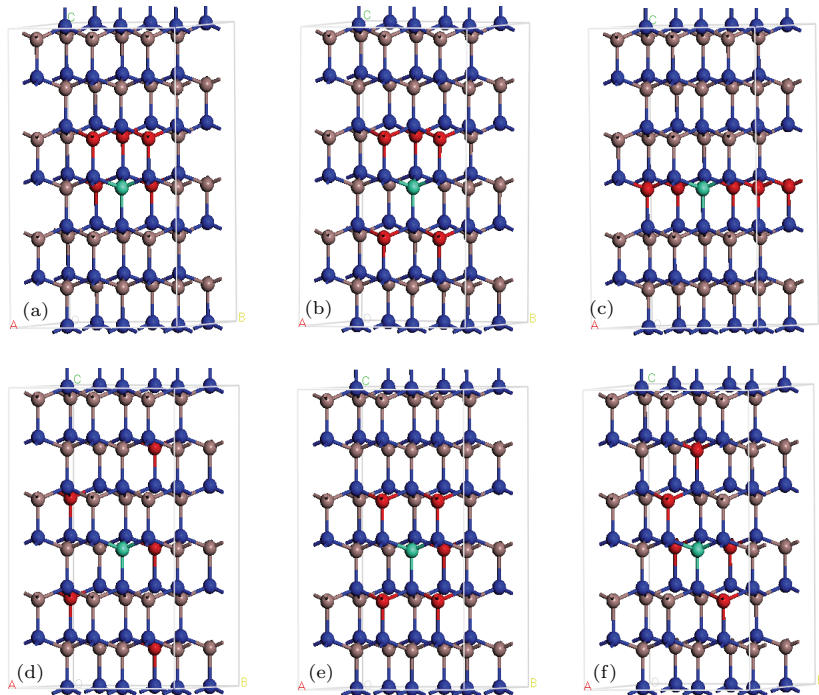


图 2 (网刊彩色)  $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}_5}\text{N}_{36}$  的六种缺陷复合体模型

Fig. 2. (color online) Six types of defects complex models of  $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}_5}\text{N}_{36}$ .

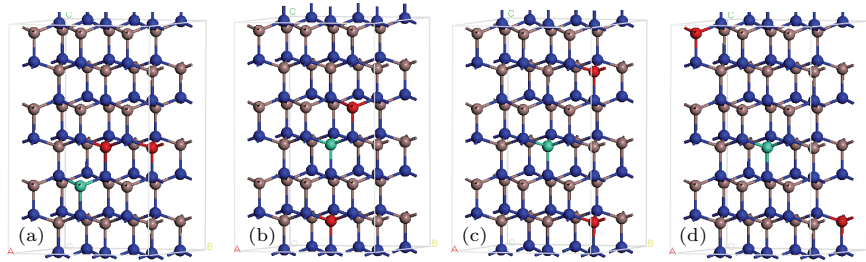


图3 (网刊彩色) 四种缺陷复合体模型  $\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36-X}$ , 其中  $X$  为两个 Ga 空位之间的距离 ( $\text{\AA}$ ) (a)  $X = 3.189 \text{ \AA}$ ; (b)  $X = 7.993 \text{ \AA}$ ; (c)  $X = 10.371 \text{ \AA}$ ; (d)  $X = 16.527 \text{ \AA}$

Fig. 3. (color online) Defect complex models of  $\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36-X}$ , where  $X$  is the distance between two Ga vacancies ( $\text{\AA}$ ): (a)  $X = 3.189 \text{ \AA}$ ; (b)  $X = 7.993 \text{ \AA}$ ; (c)  $X = 10.371 \text{ \AA}$ ; (d)  $X = 16.527 \text{ \AA}$ .

Ga—N 键长沿着  $a$  轴和  $b$  轴方向均为  $1.965 \text{ \AA}$ , 而沿  $c$  轴方向为  $1.969 \text{ \AA}$ . 以前的实验研究和理论计算均表明 [17,22–23], 稀土元素掺杂 GaN 时稀土原子替代 Ga 位为最稳定的结构, 因此在本文的计算中只考虑 Gd 替代 Ga 的情况.

本文首先研究了 32 个原子超胞中 Gd 原子和一个或两个 Ga(N) 空位形成的缺陷复合体模型 (Gd 的掺杂浓度为 6.25%), 如图 1 所示. 然后理论上探讨了 Gd 和五个处于不同位置的 Ga 空位组成的缺陷复合体模型 (Gd 的掺杂浓度约为 2.78%, Ga 空位浓度约为 14.2%), 如图 2 所示. 最后研究了 Gd 原子和两个不同距离 Ga 空位形成的缺陷复合体模型, 如图 3 所示.

## 2.2 计算方法

本文的计算工作采用 VASP5.3 软件包完成 [24]. 计算利用投影缀加平面波的方法, 将电子关联势用 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联势处理, 电子波函数通过平面波基组展开. 平面波截断能取为  $550 \text{ eV}$ ,  $K$  点设置为  $5 \times 5 \times 3$ , 总能收敛标准为  $10^{-6} \text{ eV}$ , 各个原子的价电子组态为 Ga  $3d^{10}4s^24p^1$ , N  $2s^22p^3$  和 Gd  $4f^75s^25p^65d^16s^2$ . 针对稀土元素 Gd 的  $4f$  电子的高局域性特点, 本文采用 LSDA+ $U$  的方法处理强关联  $4f$  电子间的相互作用,  $U$  和  $J$  取值分别为  $9.2 \text{ eV}$  和  $1.2 \text{ eV}$  [25].

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体参数与磁矩

首先对掺杂单个 Gd 原子的 GaN 体系进行晶格结构优化, 表 1 为晶格优化后 32 原子超胞中单原子 Gd 掺杂体系以及 Gd 与 Ga 空位或 N 空位形成的缺陷复合体系的晶格常数、Gd 原子磁矩 ( $m_{\text{Gd}}$ ) 和总磁矩值 ( $m_{\text{tot}}$ ). 为了与纯 GaN 的晶格常数相比,

表 1 中的晶格常数都约化成最小晶胞时的晶格常数. 从表 1 可以看到, 掺杂 Gd 原子后体系晶格常数  $a$  和  $c$  与纯净 GaN 的相比分别增大 2.2% 和 9.5%, 这是由于  $\text{Gd}^{3+}$  的离子半径 ( $0.94 \text{ \AA}$ ) 大于  $\text{Ga}^{3+}$  的离子半径 ( $0.62 \text{ \AA}$ ) 导致的. 与单原子 Gd 掺杂相比, 缺陷复合物体系的晶格常数在  $a$  和  $b$  轴方向变化不大, 但在  $c$  轴方向晶格常数变小, 这是由于缺陷存在引起的体积缩减, 与其他研究结果一致 [26].

在磁矩方面, N 空位对 Gd 原子磁矩和晶胞总磁矩影响都很小. 相比之下, Ga 空位引入磁矩较大, 一个 Ga 空位引入近  $2.0 \mu_{\text{B}}$  的磁矩, 两个 Ga 空位引入近  $4.0 \mu_{\text{B}}$  的磁矩, 同时两个 Ga 空位下 Gd 原子磁矩也有所增加. 由此可见, Ga 空位可能是引起掺杂体系磁矩增大的原因之一. 这个结论与 Gohda 和 Oshiyama [18] 的理论研究相一致, 他们认为掺杂 Gd 的 GaN 体系中阳离子空位缺陷的存在会导致体系产生大磁矩. 因此, 本文后面只考虑 GaN:Gd 中 Gd 与 Ga 空位形成的缺陷复合体系, 重点讨论 Ga 空位的数量和位置对 Gd 原子磁矩和晶胞总磁矩的影响.

表 1 32 个原子缺陷复合体系几何优化后的晶格参数和磁矩

Table 1. Lattice parameters and magnetic moments of defect complex systems containing 32 atoms.

名称	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$c/a$	$m_{\text{Gd}}/\mu_{\text{B}}$	$m_{\text{tot}}/\mu_{\text{B}}$
GaN	3.211	5.238	1.631	—	—
$\text{Ga}_{15}\text{GdN}_{16}$	3.282	5.737	1.748	7.173	7.050
$\text{Ga}_{14}\text{GdV}_{\text{Ga}1}\text{N}_{16}$	3.292	5.383	1.635	7.171	9.110
$\text{Ga}_{13}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{16}$	3.287	5.345	1.626	7.309	11.340
$\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}1}\text{N}_{15}$	3.270	5.324	1.638	7.164	7.119
$\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}2}\text{N}_{14}$	3.267	5.276	1.615	7.191	7.301

从表 1 中发现两个 Ga 空位时 Gd 原子磁矩和总磁矩都比一个 Ga 空位有所增加. 为了探讨 Ga 空位位置对 Gd 原子磁矩的影响, 本文以 5 个 Ga

空位为例(图 2), 研究了 Ga 空位位置分布不同时 Gd 原子磁矩和体系总磁矩的变化, 结果列于表 2. 当 Ga 空位位置较为集中时 ( $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(c)$ ), Gd 原子磁矩最大; 当 Ga 空位位置较为分散时 ( $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(d)$ ), Gd 原子磁矩最小. 但是, 当 Ga 空位分布较为分散时由 Ga 空位引入的磁矩最大, 为  $10.93 \mu_B$ , 相比之下 Ga 空位分布较为集中时引入磁矩较小, 为  $9.683 \mu_B$ . 由此推断, GaN:Gd 中大的 Gd 原子磁矩可能由 Ga 空位团簇引起, 而体系的总磁矩除了与 Gd 原子磁矩有关外也与具有悬挂键的 N 原子数量有关, 正如 Thiess 等 [26] 的文章中所预言的.

此外, 本文进一步定量研究了两个不同距离的 Ga 空位下体系  $\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}\text{-}X$  的晶体参数和磁矩, 其中  $X$  代表两个 Ga 空位的距离, 即 3.189, 7.993, 10.372, 16.527 Å, 结果发现, 四种掺杂体系的晶格参数和磁矩都变化不大, 如表 3 所列. 当两个 Ga 空位距离较近时, Gd 原子磁矩较大但 Ga 空位引入磁矩值 ( $m_{\text{tot}} - m_{\text{Gd}}$ ) 较小; 而当 Ga 空位距

离较远时, Gd 原子磁矩较小但 Ga 空位引入磁矩值较大. 这一结果与表 2 的结果基本一致, 也就是说 Ga 空位的密集分布能使 Gd 的单原子磁矩变大, 但同时使 Ga 空位引入磁矩值变小. 因此, 掺杂体系中 Gd 原子磁矩和晶胞总磁矩大小与 Ga 空位的位置有很大的关系.

表 2  $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}y$  缺陷复合体系中 Gd 原子磁矩和晶胞总磁矩,  $y$  对应图 2 中的模型

Table 2. The Gd atomic magnetic moment and total magnetic moment in  $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}y$ , with  $y$  corresponding to the model in Fig. 2.

名称	$m_{\text{Gd}}/\mu_B$	$m_{\text{tot}}/\mu_B$
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(a)$	8.096	17.178
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(b)$	8.258	17.428
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(c)$	11.483	21.110
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(d)$	7.815	18.744
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(e)$	8.111	18.742
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(f)$	8.209	18.899

表 3  $\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}\text{-}X$  缺陷复合体系的晶格参数和磁矩值,  $X$  代表两个 Ga 空位的距离 (Å)

Table 3. Lattice parameters and magnetic moments in  $\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}\text{-}X$ , with  $X$  representing the distance between two Ga vacancies (Å).

名称	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$m_{\text{Gd}}/\mu_B$	$m_{\text{tot}}/\mu_B$	$m_{\text{tot}} - m_{\text{Gd}}/\mu_B$
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}\text{-}3.189$	6.561	9.766	15.827	7.556	11.618	4.062
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}\text{-}7.993$	6.530	9.809	15.933	7.235	11.312	4.077
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}\text{-}10.371$	6.546	9.831	15.944	7.186	11.279	4.093
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}\text{-}16.527$	6.547	9.826	15.945	7.176	11.289	4.113

### 3.2 缺陷复合体的形成能

前面从理论上探讨了 Ga 缺陷处于不同位置时 Gd 原子磁矩和晶胞磁矩的情况. 实验中很难测定 Ga 空位的位置, 而理论上可能通过计算不同缺陷的形成能或者掺杂原子和空位的相互作用能来判断缺陷复合体系形成的难易程度. 表 4 和表 5 分别给出了图 2 和图 3 中缺陷复合体模型中空位下 Gd 原子的形成能  $\Delta E_d(\text{Gd})$  和 Gd 掺杂下空位的形成能  $\Delta E_{\text{Gd}}(d)$ . 两种形成能定义如下 [27]:

$$\Delta E_d(\text{Gd}) = E_{\text{Gd}+d} - E_d + \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Gd}}, \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{Gd}}(d) = E_{\text{Gd}+d} - E_{\text{Gd}} + n_{\text{Ga}}\mu_{\text{Ga}}, \quad (2)$$

其中,  $E_{\text{Gd}+d}$  表示缺陷复合体的总能量,  $E_d$  表示在只有空位缺陷而没有 Gd 掺杂情况下的总能量,  $E_{\text{Gd}}$  表示在只有 Gd 掺杂而没有空位缺陷情况下的

总能量,  $\mu_{\text{Ga}}$  和  $\mu_{\text{Gd}}$  分别表示 Ga 原子和 Gd 原子的化学势能,  $n_{\text{Ga}}$  表示去除 Ga 原子的个数.

表 4 图 2 中缺陷复合体模型中 Gd 原子形成能  $\Delta E_d(\text{Gd})$  和空位形成能  $\Delta E_{\text{Gd}}(d)$

Table 4. Formation energy  $\Delta E_d(\text{Gd})$  of Gd atom and formation energy  $\Delta E_{\text{Gd}}(d)$  of Ga vacancy in Fig. 2.

名称	$\Delta E_d(\text{Gd})/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{Gd}}(d)/\text{eV}$
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(a)$	-0.081	38.874
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(b)$	0.287	39.312
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(c)$	-16.545	22.448
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(d)$	1.163	40.448
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(e)$	-0.310	39.019
$\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}\text{-}(f)$	-0.043	39.493

表5 图3中缺陷复合体模型中Gd原子形成能 $\Delta E_d(\text{Gd})$ 和空位形成能 $\Delta E_{\text{Gd}}(\text{d})$

Table 5. Formation energy  $\Delta E_d(\text{Gd})$  of Gd atom and formation energy  $\Delta E_{\text{Gd}}(\text{d})$  of Ga vacancy in Fig. 3.

名称	$\Delta E_d(\text{Gd})/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{Gd}}(\text{d})/\text{eV}$
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}$ -3.189	-3.090	14.214
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}$ -7.993	-3.289	16.527
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}$ -10.371	-3.116	14.087
$\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}2}\text{N}_{36}$ -16.527	-2.080	14.174

从表4中可以看出, 六种Ga空位缺陷复合体系中 $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}$ -(c)中Gd原子的形成能 $\Delta E_d(\text{Gd})$ 和Ga空位的形成能 $\Delta E_{\text{Gd}}(\text{d})$ 都为最低, 说明这种缺陷结构较为稳定. 然而, 与在本征缺陷体系中掺杂Gd原子相比, 在Gd原子掺杂体系中引入Ga空位要难得多. 同时由前面磁矩结果发现,  $\text{Ga}_{30}\text{GdV}_{\text{Ga}5}\text{N}_{36}$ -(c)结构中Gd原子磁矩最大, 这一结果与Thiess等[26]所预言的Ga空位团簇分布结构最稳定并且Ga空位团簇可能会导致Gd磁矩

增大的结果相符合. 从表5分析发现不同距离空位的形成能区别不是很大. 总体上Ga空位分布在Gd原子附近时形成能较低, 也就是说Ga空位应该倾向于出现在掺杂原子Gd附近.

### 3.3 电子态密度分析

图4为单Gd原子掺杂和Gd原子与Ga空位或N空位形成的五种掺杂GaN体系的态密度图, 为了分析各原子中电子的态密度也给出了 $\text{Ga}_{15}\text{GdN}_{16}$ 和 $\text{Ga}_{14}\text{GdV}_{\text{Ga}}\text{N}_{16}$ 的分波态密度图. 研究发现, 掺杂Gd后的GaN能带带隙相比纯净GaN的变小[16], 带隙约为1.47 eV. 从分波态密度图可以看出, 价带主要来自N的2p电子、Gd的5d电子和Ga的4s与4p电子的贡献, 价带底附近的尖峰态密度来自于Gd的4f电子的贡献, 导带部分的能态也主要来自N的2p电子、Ga的4s和4p电子、Gd的5d和4f电子的贡献.

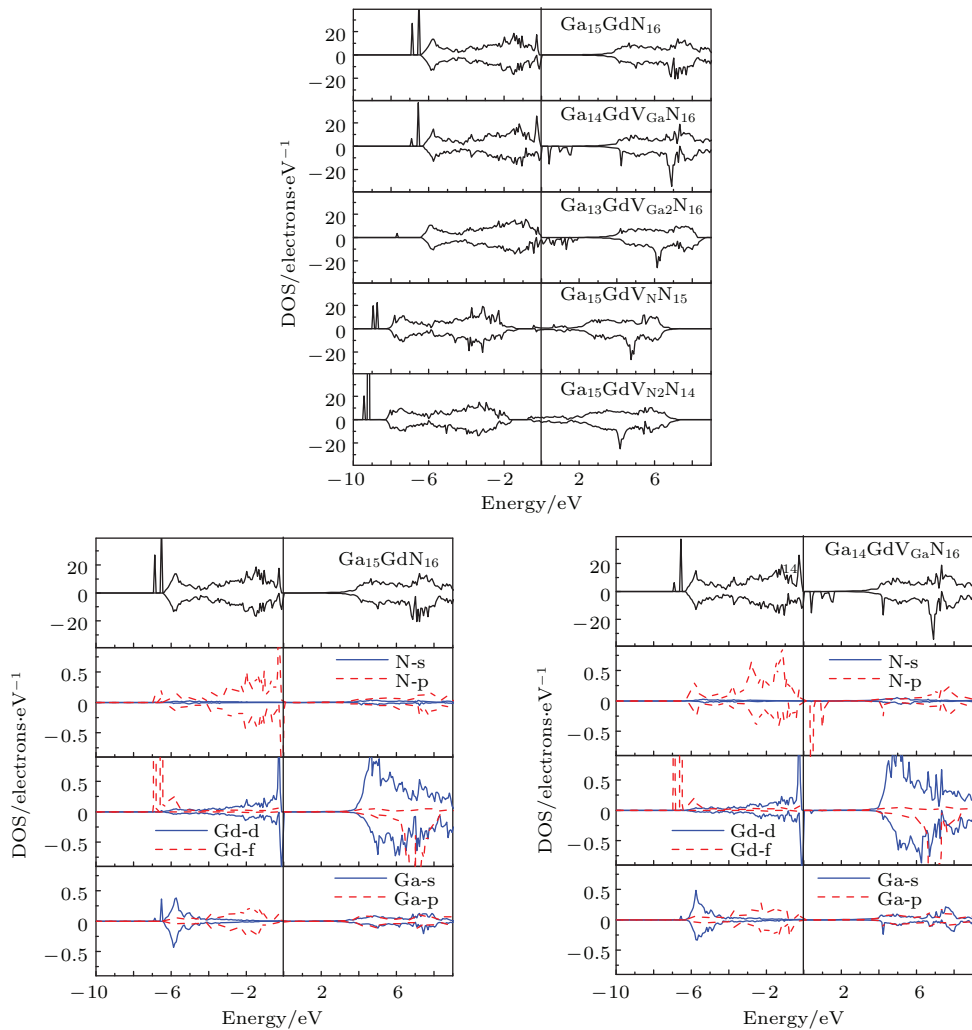


图4 (网刊彩色) GaN:Gd缺陷复合体系(图1)的态密度

Fig. 4. (color online) Density of states of defect complex GaN:Gd (see Fig. 1).

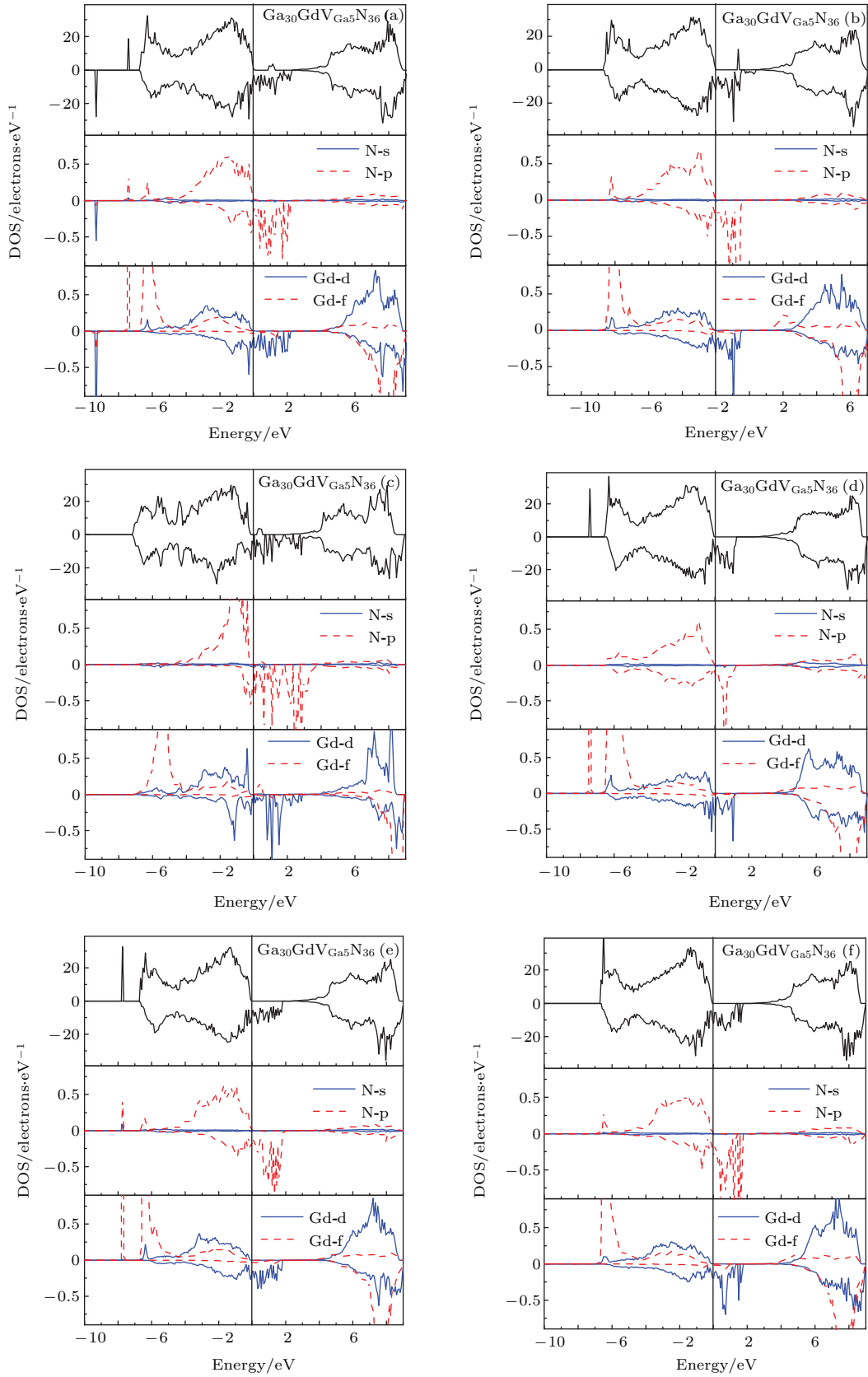


图5 (网刊彩色) 六种 Ga 空位缺陷复合体系 (图2) 的态密度

Fig. 5. (color online) Density of states for GaN:Gd with six types of Ga vacancies (see Fig. 2).

另外, 从态密度图分析可知,  $\text{Ga}_{15}\text{GdN}_{16}$  体系的磁矩主要来自 Gd 原子中 4f 电子的贡献. 对于既有 Gd 原子又有 Ga 空位的体系  $\text{Ga}_{14}\text{GdV}_{\text{Ga}}\text{N}_{16}$  和  $\text{Ga}_{14}\text{GdV}_{\text{Ga}_2}\text{N}_{16}$ , Ga 空位附近的 N-2p 电子产生自旋极化, 从而使得自旋向下轨道的禁带中出现杂质能级, 体系中引入磁矩, 并且随着 Ga 空位的增加, 禁带中的杂质能级会变密, 引入磁矩也增加. 对于 N 空位体系  $\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}}\text{N}_{15}$  和  $\text{Ga}_{15}\text{GdV}_{\text{N}_2}\text{N}_{14}$ , N 空位的存在使得体系向低能方向移动, 但几乎不引入磁矩. 此外, 可以看到处于 N 形成的晶场中 Gd 的 4f 电子能级产生分裂, 在四个 N 形成的四面体晶场中, Gd 的 f 能量范围为  $-6.9$ — $-6.8$  eV 和  $-6.59$ — $-6.45$  eV, 能量分裂间隔为 0.21 eV; 在三个 N 形成的晶场中能量范围为  $-9.019$ — $-8.88$  eV 和  $-8.8$ — $-8.66$  eV, 能量间隔为 0.08 eV; 在两个 N 的晶场中能量范围为  $-9.49$ — $-9.36$  eV 和  $-9.27$ — $-9.13$  eV, 能量间隔为 0.09 eV.

图 5 为 6 种不同 Ga 空位体系(图 2)的总态密度和分波态密度. 相比于前面一个或两个 Ga 空位的情况, 当有 5 个 Ga 空位存在时, 带隙中的杂质能级变得更多. Gd 原子的 4f 电子能级所占的区域有点向高能量方向拓宽, 这引起了 4f 电子磁矩的增大, 同时 5d 电子也明显贡献了一定的磁矩.

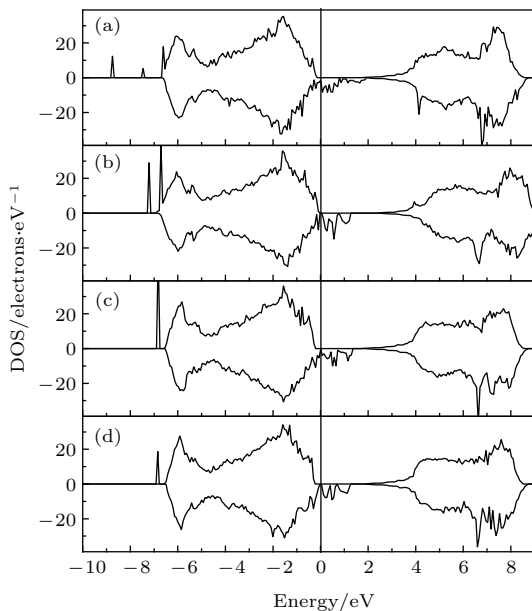


图 6  $\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}_2}\text{N}_{36-X}$  的态密度图 (a)  $X = 3.189$  Å; (b)  $X = 7.993$  Å; (c)  $X = 10.371$  Å; (d)  $X = 16.527$  Å

Fig. 6. Density of states of  $\text{Ga}_{33}\text{GdV}_{\text{Ga}_2}\text{N}_{36-X}$  with  $X = 3.189$  Å (a),  $X = 7.993$  Å (b),  $X = 10.371$  Å (c),  $X = 16.527$  Å (d).

图 6 为对应图 3 中四种不同 Ga 空位距离掺杂体系的态密度. 随着 Ga 空位之间距离的增加, Ga 空位与 Gd 原子间的距离也在增大, 体系的态密度变化不大. 我们发现随着 Ga 空位距离的增大, Gd 原子的 4f 电子能级劈裂变小, 可以推断出当 Ga 空位远离 Gd 原子时, Gd 原子的 4f 电子磁矩受影响会变小, 因此 Gd 单原子磁矩增加量也小.

## 4 结 论

本文利用第一性原理方法计算了 Gd 掺杂 GaN 以及 Gd 与 Ga 空位或 N 空位形成的缺陷复合体的晶格常数、电子结构等性质. 结果发现: 1) 掺入 Gd 原子以后, GaN 的晶格常数增大, GaN 的禁带宽度变小; 2) 单个 Gd 原子掺杂能够在 GaN 半导体中引入大约  $7 \mu_B$  的磁矩; 当存在 Gd 与本征缺陷 Ga 或 N 空位形成的缺陷复合体时, N 空位对 Gd 原子磁矩和体系总磁矩影响都很小, Ga 空位能引入约  $2 \mu_B$  的磁矩; 3) Ga 空位分布密集时, 缺陷形成能低, 缺陷结构较为稳定, 同时 Ga 空位集中分布可以导致 Gd 单原子磁矩增大, 但同时使 Ga 空位引入磁矩变小; 4) Ga 空位分布较为分散时, Gd 原子磁矩变化不大, 但由 Ga 空位引入的磁矩较大. 可以推断 Ga 空位之间强的相互作用会导致 Gd 原子磁矩变大, 同时也导致每个 Ga 空位引入磁矩变小. 此研究结果对实验上解释 GaN:Gd 体系中大的 Gd 原子磁矩的起源有一定指导意义.

## 参考文献

- [1] Morkoc H 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1363
- [2] Davies S, Huang T S, Gass M H, Papworth A J, Joyce T B, Chalker P R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2556
- [3] Wang T X, Li Y, Liu Y M 2011 *Phys. Stat. Sol. B* **248** 1671
- [4] Kang B S, Kim S, Ren F, Johnson J W, Therrien R J, Rajagopal P, Roberts J C, Piner E L, Linthicum K J, Chu S N G, Baik K, Gila B P, Abernathy C R, Pearton S J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2962
- [5] Li Q Q, Hao Q Y, Li Y, Liu G D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017103 (in Chinese) [李倩倩, 郝秋艳, 李英, 刘国栋 2013 物理学报. **62** 017103]
- [6] Li Q Q, Hao Q Y, Li Y, Liu G D 2013 *Comput. Mater. Sci.* **72** 32
- [7] Jiang L J, Wang X L, Xiao H L, Wang Z G, Yang C B, Zhang M L 2011 *Appl. Phys. A* **104** 429



- [8] Gupta S, Zaidi T, Melton A, Malguth E, Yu H B, Liu Z Q, Liu X T, Schwartz J, Ferguson I 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 083920
- [9] Jadwisieniczak W M, Wang J, Tanaka H, Wu J, Palai R, Huhtinen H, Anders A 2010 *J. Rare Earth* **6** 931
- [10] Teraguchi N, Suzuki A, Nanishi Y, Zhou Y K, Hashimoto M, Asahi H 2002 *Solid State Commun.* **122** 651
- [11] Dhar S, Brandt O, Ramsteiner M, Sapega V F, Ploog K H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 037205
- [12] Dhar S, Pérez L, Brandt O, Trampert A, Ploog K H, Keller J, Beschoten B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 245203
- [13] Dhar S, Kammermeier T, Ney A, Perez L, Ploog K H, Melnikov A, Wieck A D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 062503
- [14] Sofer Z, Sedmidubský D, Moram M, Macková A, Maryško M, Hejtmánek J, Buchal C, Hardtdegen H, Václavů M, Peřina V, Groetzschel R, Mikulics M 2011 *Thin Solid Films* **519** 6120
- [15] Roever M, Malindretos J, Bedoya-Pinto A, Rizzi A, Rauch C, Tuomisto F 2011 *Phys. Rev. B* **84** 081201
- [16] Wang M N, Li Q Q, Li Y 2013 *J. Hebei Univ. Technol.* **4** 0058 (in Chinese) [王美娜, 李倩倩, 李英 2013 河北工业大学学报 **4** 0058]
- [17] Sanna S, Schmid W G, Frauenheim T, Gerstmann U 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104120
- [18] Gohda Y, Oshiyama A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 161201
- [19] Thiess A, Dederichs P H, Zeller R, Blugel S, Lambrecht W R L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 180401
- [20] Mishra J K, Dhar S, Brandt O 2010 *Solid State Commun.* **150** 2370
- [21] Lozykowski H J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17758
- [22] Davies R, Abernathy C R, Pearton S J, Norton D P, Ivill M P, Ren F 2009 *Chem. Eng. Commun.* **196** 1030
- [23] Filhol J S, Jones R, Shaw M J, Briddon P R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2841
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Larson P, Lambrecht W R L, Chantis A, Schilfgaarde M V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045114
- [26] Thiess A, Blugel S, Dederichs P H, Zeller R, Lambrecht W R L 2015 *Phys. Rev. B* **92** 104418
- [27] Hou Z F, Wang X L, Ikeda T, Terakura K, Oshima M, Kakimoto M, Miyata S 2012 *Phys. Rev. B* **85** 165439

# Effect of Ga vacancy on the magnetism in GaN:Gd: First-principles calculation\*

Hou Zhen-Tao Li Yan-Ru Liu He-Yan Dai Xue-Fang Liu Guo-Dong  
Liu Cai-Chi Li Ying<sup>†</sup>

(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

( Received 10 January 2016; revised manuscript received 7 April 2016 )

## Abstract

In recent years, GaN doped with Gd (GaN:Gd) has attracted much attention due to its potential applications in spintronic devices since the high temperature ferromagnetism and the colossal magnetic moment were observed in GaN:Gd. However, the microscopic nature of ferromagnetism in GaN:Gd still is controversial. We investigate the crystal parameters, magnetic moment, formation energies, and electronic structures of the defect complexes formed by Gd and native Ga (or N) vacancies in GaN by using the first-principles method based on the density functional theory. The calculated results show that the energy band gap of GaN:Gd becomes indirect and its width becomes small compared with that of GaN. The lattice constants of GaN:Gd expand due to the larger ionic radius of Gd than that of Ga atom, while they shrink when the Gd atom and Ga vacancies coexist. In the case of the isolated Gd dopant, the Gd-4f electrons lead to a magnetic moment of about  $7 \mu_B$  in GaN:Gd. For the defect complex, one Ga vacancy can introduce a magnetic moment of about  $2 \mu_B$ , while N vacancy has little effect on the total magnetic moment. In addition, when we focus on the defect complex composed of Gd and five neighboring Ga vacancies, we find that the magnetic moment of per Gd atom and the total magnetic moment depend strongly on the concentration and position of Ga vacancies. When the Ga vacancies are distributed loosely near the Gd atom, the magnetic moment of Gd atom increases slightly, while for the closely-distributed Ga vacancies the Gd magnetic moment can be increased by  $2 \mu_B$ . We infer that the interactions among Ga vacancies result in the large magnetic moment of Gd atom. It is also found that the formation energy is very small when the Ga vacancies are distributed thickly around the Gd atom in GaN:Gd. Our results are in qualitative agreement with the results from other studies (Thiess A, *et al.* 2012 *Phys. Rev. B* **86** 180401; Thiess A *et al.* 2015 *Phys. Rev. B* **92** 104418), where Ga vacancies were proposed to tend to cluster in GaN:Gd and induce the large magnetic moment of Gd. Moreover, the effect of distance between the Gd atom and Ga vacancies on the Gd magnetic moment is also discussed. It is found that the Gd magnetic moment is relatively large when Ga vacancies are close to the Gd atoms.

**Keywords:** GaN, rear-earth doping, electronic structure, magnetism

**PACS:** 71.20.-b, 75.50.-y, 75.75.Lf

**DOI:** 10.7498/aps.65.127102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204064, 51271071) and the Scientific Research Project of Hebei Province High Level Talents in Colleges and Universities, China (Grant No. GCC2014023).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [liyingphy@126.com](mailto:liyingphy@126.com)