

空位缺陷及 Mg 替位对纤锌矿 (Ga, Mn)N 电子结构和磁光性能的影响

徐大庆 李培咸 娄永乐 岳改丽 张超 张岩 刘宁庄 杨波

Effects of vacancy defect and Mg substitution on electronic structure, magnetic and optical properties of wurtzite structure (Ga, Mn)N

Xu Da-Qing Li Pei-Xian Lou Yong-Le Yue Gai-Li Zhang Chao Zhang Yan Liu Ning-Zhuang Yang Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 197501 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.197501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.197501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

过渡金属与 F 共掺杂 ZnO 薄膜结构及磁、光特性

Effects of doping F and transition metal on crystal structure and properties of ZnO thin film

物理学报.2015, 64(24): 247503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247503>

稀磁半导体 (Ga, Mn)As 薄膜激光诱导超快磁化动力学过程拟合方法探究

Analysis of fitting methods for laser-triggered ultrafast magnetization dynamics in diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)As film

物理学报.2015, 64(17): 177503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177503>

高质量稀磁半导体 (Ga, Mn)Sb 单晶薄膜分子束外延生长

Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films

祝梦遥, 鲁军, 马佳淋, 李利霞, 王海龙, 潘东, 赵建华

物理学报.2015, 64(7): 077501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077501>

Cu 掺杂 ZnO 磁性能的实验与理论研究

Magnetic properties of the Cu-doped ZnO: experiments and theory

物理学报.2014, 63(15): 157502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157502>

热退火对 Mn 离子注入非故意掺杂 GaN 微结构、光学及磁学特性的影响

Influences of post-heat treatment on microstructures, optical and magnetic properties of unintentionally doped GaN epilayers implanted with Mn ions

物理学报.2014, 63(4): 047501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047501>

空位缺陷及Mg替位对纤锌矿(Ga, Mn)N电子结构和磁光性能的影响*

徐大庆^{1)†} 李培咸²⁾ 娄永乐³⁾ 岳改丽¹⁾ 张超¹⁾ 张岩¹⁾
刘宁庄¹⁾ 杨波¹⁾

1) (西安科技大学电气与控制工程学院, 西安 710054)

2) (西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 西安 710071)

3) (西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件重点实验室, 西安 710071)

(2016年5月29日收到; 2016年7月18日收到修改稿)

采用自旋密度泛函理论框架下的广义梯度近似(GGA+ U)平面波超软赝势方法, 构建了未掺杂纤锌矿GaN超胞、三种不同有序占位Mn双掺GaN, (Mn, Mg)共掺GaN以及存在空位缺陷的Mn掺杂GaN超胞模型, 分别对所有模型的能带结构、电子态密度、能量以及光学性质进行了计算. 计算结果表明: 与纯的GaN相比, Mn掺杂GaN体系的体积略有增大, 掺杂体系居里温度能够达到室温以上; 随着双掺Mn-Mn间距的增大, 体系总能量和形成能升高、稳定性下降、掺杂越难; (Mn, Mg)共掺并不能有效增大掺杂体系磁矩, 也不能达到提高掺杂体系居里温度的作用; Ga空位缺陷和N空位缺陷的存在不利于Mn掺杂GaN形成稳定的铁磁有序. 此外, Mn离子的掺入在费米能级附近引入自旋极化杂质带, 正是由于费米能级附近自旋极化杂质带中不同电子态间的跃迁, 介电函数虚部在0.6868 eV附近、光吸收谱在1.25 eV附近分别出现了一个较强的新峰.

关键词: GaN, 第一性原理, 电子结构, 磁光性能

PACS: 75.50.Pp, 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.65.197501

1 引言

稀磁半导体(dilute magnetic semiconductors, DMSs)由于兼具半导体材料和磁性材料的性质, 被认为是半导体自旋电子器件理想的自旋极化注入源. 研制GaN基DMSs, 可以在利用现有的GaN材料制备技术的同时, 能有效、快速地与已有的GaN电子器件相结合制备集合电学、光学以及磁学特性的各种新颖的自旋电子器件, 因此GaN基DMSs被视为是潜在的非常适合未来半导体自旋电子器件应用的材料. 室温铁磁性是DMSs能够获得广泛

应用的关键, 目前从国内外众多关于GaN基DMSs的研究报道来看, 其中研究最为广泛的是GaMnN体系, 尽管一些实验小组报道了GaMnN体系能够实现室温铁磁性, 但不同的研究小组得到的样品性能千差万别, 有低温铁磁性、室温铁磁性的, 也有人报道了顺磁性、甚至还有反铁磁性^[1-9], 可以说, GaMnN体系的磁性及起源依然充满了争议. 由于GaN是一种典型的单极性半导体, 相同掺杂量、不同空间有序占位Mn双掺GaN体系是铁磁性还是反铁磁性, 其影响是不同的; 另外, 空位缺陷和非磁性元素替位掺杂被认为对基于宽带隙半导

* 陕西省教育厅专项科研项目(批准号: 11JK0912)、西安科技大学科研培育基金项目(批准号: 2010011)、西安科技大学博士启动金项目(批准号: 2010QDJ029)、国防预研究基金(批准号: 9140A08040410DZ106)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: JY10000925005)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xustxdq@163.com

体的稀磁半导体的磁性能有着重要影响^[10–15], 在 GaMnN 体系中空位缺陷和非磁性元素替位掺杂对其相关性能的影响也有待深入的研究. 因此研究不同空间有序占位双掺杂以及非磁性元素替位掺杂和空位缺陷对 GaMnN 体系电子结构及相关性能的影响, 对于深入理解 Mn 掺杂 GaN 磁有序产生机理、改善 Mn 掺杂 GaN 物理特性有着重要的意义. 此外, 对 Mn 掺杂 GaN 光学特性的本质以及共掺杂和空位缺陷对其光学特性的影响也缺乏理论上的深入探讨.

本研究利用自旋密度泛函理论框架下的广义梯度近似(GGA+*U*)平面波超软赝势方法分别对不同有序占位 Mn 双掺 GaN, (Mn, Mg) 共掺杂 GaN 以及引入 Ga 空位缺陷(V_{Ga})和 N 空位缺陷(V_{N})后 Mn 掺杂 GaN 体系进行了几何结构优化, 计算分析了所有模型的电子结构、态密度、形成能、反铁磁有序(AFM)与铁磁有序(FM)的相对能量差、介电函数以及吸收光谱, 从电子能级层分析

探讨了其光学特性的本质. 本工作对于深入理解 Mn 掺杂 GaN 磁交换相互作用的特点和光学性质以及材料制备具有一定的理论指导作用.

2 模型构建和计算方法

2.1 模型构建

计算所用的理想模型是 GaN 纤锌矿结构, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v}^4 . 本研究所用晶胞是基于 GaN 原胞建立的 $(2 \times 2 \times 2)$ 超胞模型, 掺杂时用 Mn 取代 GaN 中的 Ga. 为研究 Mn 掺 GaN 体系的晶体结构、稳定性以及判断磁性特征, 分别构建了两个 Mn 原子替换两个 Ga 原子的三种相同掺杂量不同空间有序占位的 $\text{Ga}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_{16}$ 超胞模型, 如图 1(a)–(c) 所示; 在此基础上, 为了判断 Mg 掺杂以及 V_{Ga} 和 V_{N} 对体系性能的影响, 又分别构建了 (Mn, Mg) 共掺 GaN 以及存在 V_{Ga} 和 V_{N} 的 (Ga, Mn) N 超胞模型, 如图 1(d)–(f) 所示.

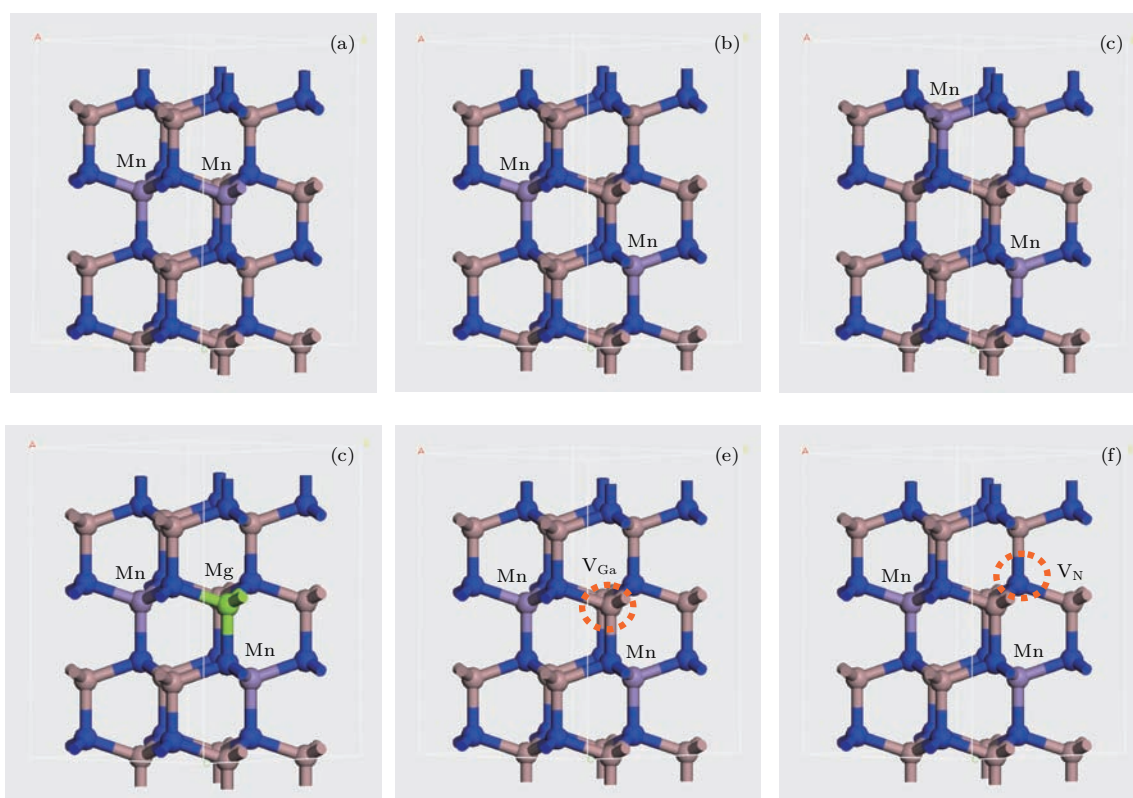


图1 (网刊彩色) 双 $\text{Ga}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_{16}$ 超晶胞的透视图 (a) 结构 I; (b) 结构 II; (c) 结构 III; (d) (Mn, Mg) 共掺杂 GaN; (e) 带 Ga 空位缺陷的 GaMnN 超晶胞; (f) 带 N 空位缺陷的 GaMnN 超晶胞

Fig. 1. (color online) Three configurations of Mn double-doped GaN: (a) Configuration I; (b) configuration II; (c) configuration III; (d) (Mn, Mg)-codoped GaN; (e) Mn doped GaN with V_{Ga} ; (f) Mn doped GaN with V_{N} (the blue, gray, purple, green spheres represent N, Ga, Mn and Mg atoms, respectively).

2.2 计算方法

采用自旋极化密度泛函理论框架下的 GGA+*U* 平面波超赝势方法^[16-18], 分别对未掺杂纤锌矿 GaN 超胞、三种不同有序占位 Mn 双掺杂 GaN、(Mn, Mg) 共掺杂 GaN 以及存在空位缺陷的 (Ga, Mn) N 超胞模型进行几何结构优化和相关性能计算. 在计算中, 选取 Ga, N, Mg 和 Mn 原子的价电子组态分别为: Ga 3d¹⁰4s²4p¹, N 2s²2p³, Mg 2s²2p⁶3s², Mn 3d⁵4s². 在不固定任何参数下进行几何优化, 截断能取 350 eV. 计算时自洽收敛精度设为 1×10^{-6} eV/atom, 原子间相互作用力收敛标准设为 0.03 eV/nm, 单原子能量的收敛标准设为 1.0×10^{-5} eV/atom, 晶体内应力收敛标准设为 0.05 GPa, 原子的最大位移收敛标准设为 0.001 nm.

3 结果与讨论

3.1 体系结构和稳定性分析

为了便于与 Mn 掺杂 GaN 后的电子结构进行分析比较, 并为了获得 GaN 基态的晶格属性, 确定晶格常数 *a* 和 *c*. 首先计算了 GaN 的电子结构, 计算中利用实验晶格参数先对 GaN 超原胞进行了几何结构优化, 所得晶格结构参数与文献值的比较如表 1 所列. 可看出优化后 $c/a = 1.6235$, 与文献值 1.6237 符合得很好^[19], 偏差仅为 0.1232%, 说明了本文计算方法的可靠性. 通过计算得到了 Ga₁₄Mn₂N₁₆ 的晶格常数, 可以看出 Mn 掺入 GaN 后的超胞体积和晶格常数略有增大. 这主要是由于 Ga³⁺ 的离子半径为 0.062 nm, Mn²⁺ 的离子半径为 0.067 nm, 略大于 Ga³⁺ 的离子半径, 所以 Mn 掺入后会引入超胞体积和晶格常数有所增大.

文献^[2]报道, Mn 掺杂 GaN 体系中 Mn 的掺杂

量在 0—10 at % 之内时, 掺杂体系仍为纤锌矿结构, 本文 Mn 掺杂比例约为 6.25 at%, 因此掺杂体系结构不会发生相变, 满足本文限定的 GaN 为纤锌矿结构的要求.

表 1 GaN 和 Mn 双掺 GaN 晶格常数的优化计算值
Table 1. The lattice parameters and volume of the pure and Mn doped GaN after geometry optimized.

类型	<i>a, b, c/nm</i>		<i>a, b, c/nm</i>		<i>V/nm³</i>
	本文		文献 ^[19]		
GaN	0.3185	0.5171	0.3189	0.5178	0.3619
Ga ₁₄ Mn ₂ N ₁₆	0.3193	0.5209	—	—	0.3681

掺杂体系形成能是判断有序结构体系稳定性和掺杂难易程度的重要依据之一. 形成能越小、掺杂体系越稳定、掺杂越容易. 形成能 E_f 可以说明 Mn, Mg 掺杂以及空位缺陷对 GaN 体系稳定性和掺杂的难易程度的影响, 形成能 E_f 的表达式为^[20]

$$E_f = E(\text{doped_GaN}) - E(\text{GaN}) - nE(\text{doped}) + mE(\text{Ga}) + lE_N(\text{N}_2), \quad (1)$$

式中, $E(\text{doped_GaN})$ 是掺 Mn 或者 (Mn, Mg) 共掺杂后的体系总能量; $E(\text{GaN})$ 是与掺杂体系相同大小的未掺杂 GaN 超胞体系总能量; $E(\text{doped})$ 和 $E(\text{Ga})$ 分别是 Mn, Mg 和 Ga 最稳定 (基态) 金属晶体的单个原子的能量; $E_N(\text{N}_2)$ 是 N₂ 分子中单个 N 原子的能量; n 是掺杂 Mn, Mg 原子的个数; m 是替换 Ga 原子的个数; l 是替换 N 原子的个数. 体系总能量和形成能的计算结果列于表 2 中. 由表 2 可以看出, 对于 Mn 双掺杂, 随着双掺杂 Mn-Mn 间距的增加, 掺杂体系的总能量和形成能有所增加. 计算结果也表明 (Mn, Mg) 共掺杂、 V_{Ga} 和 V_{N} 的存在会使得体系总能量和形成能进一步增加. 掺杂体系总能量越增加、稳定性越下降, 形成能越大, 掺杂越难.

表 2 不同空间有序占位 Mn 双掺杂、(Mn, Mg) 共掺杂 GaN 以及 V_{Ga} 和 V_{N} 存在时 Mn 掺杂 GaN 的总能量和形成能

Table 2. Total energies and Formation energies for different systems of Mn doped GaN.

模型	图 1(a) 模型	图 1(b) 模型	图 1(c) 模型	图 1(d) 模型	图 1(e) 模型	图 1(f) 模型
E/eV	-34373.635	-34373.298	-34373.250	-33295.932	-32313.679	-34101.858
E_f/eV	-2.994	-2.6573	-2.608	-2.361	7.690	6.086

3.2 能带结构和态密度分析

图 2(a) 为 GaN 的能带结构图. 计算通过引入 Hubbard 参数 U (位库仑作用能) 来描述原子间强相关作用, 所得的带隙值约为 $E_g = 3.313$ eV, 与实验值 $E_g = 3.39$ eV 符合得较好. 图 2(b)—(d) 给出了 GaN 的总态密度和分波态密度, 从图中可以

看到, GaN 的下价带主要是 Ga 的 3d 态、N 的 2s 态及少量 Ga 的 4s4p 态和 N 的 2p 态贡献的; 中价带主要是 Ga 的 3d 态、N 的 2s 态和 N 的 2p 态及少量 Ga 的 4s4p 态贡献的; 上价带主要是 N 的 2p 态、Ga 的 4s 态和少量 Ga 的 4p 态和 N 的 2s 态贡献的. 而对于 GaN 的导带部分, 主要是来源于 Ga 的 4s4p 态、N 的 2s2p 态的贡献.

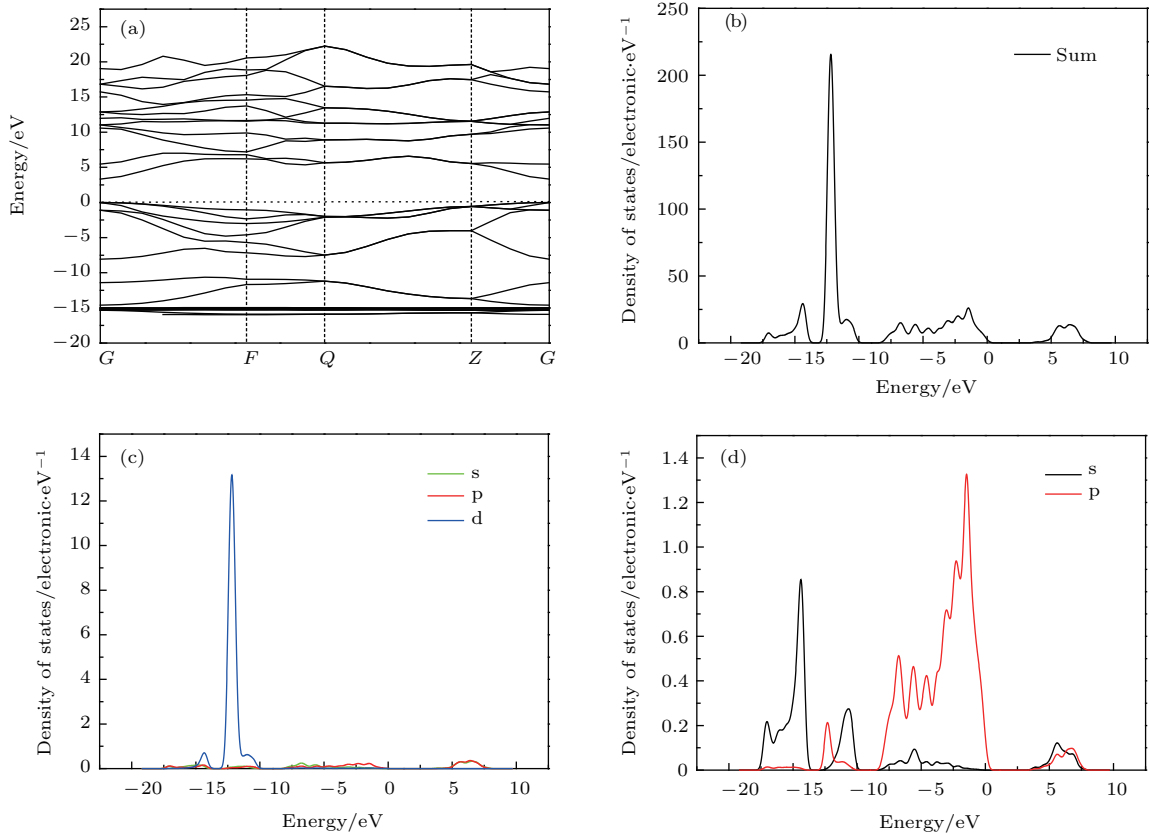


图 2 (网刊彩色) GaN 的能带结构和态密度图 (a) 能带结构; (b) 总态密度; (c) Ga 分波态密度; (d) N 分波态密度
 Fig. 2. (color online) (a) Energy band structure of GaN; (b) total Density-of-states for GaN; (c) partial density-of-states for Ga; (d) partial density-of-states for N.

图 3(a) 和图 3(b) 为 Mn 掺杂 GaN 的能带结构图. Mn 掺杂后, 最显著的变化是能带图中出现与 Mn 有关的自旋极化杂质带, 位于价带顶上方. 从图 3(a) 和图 3(b) 中可以看出, 费米能级与自旋上 (spin-up) 部分的能带相交, 同时处于自旋下 (spin-down) 部分的能隙中, 这表明体系具有明显的自旋极化现象且发生了半导体-金属性转变, 掺杂体系表现为半金属性. 图 3(c)—(f) 为 Mn 掺杂 GaN 的分波态密度以及 Ga, Mn 最邻近 N 和 Mn 的分波态密度. 从图 3(c) 可以看出, 自旋上和自旋下的总态密度呈现非对称性. 由图 3(c) 并结合图 3(d)—(f) 可见, -17 — -15 eV 和 -15 — -10 eV 附近的峰值

位主要来源于 Ga 的 3d 态和 N 的 2s 态; -8 — -1 eV 附近的峰值主要来源于 N 的 2p 态、Mn 的 3d 态和少量的 N 的 2s 态、Ga 的 4s4p 态; -1 — 1 eV 附近的峰值主要来源于 Mn 的 3d 态和 N 的 2p 态. 可以看到, Mn 的 3d 态有几个峰值与 N 的 2p 态的峰值相对应, 这说明 Mn 的 3d 态与 N 的 2p 态有强烈的杂化效应. 从图 3(f) 可以看到, 在晶体场和轨道杂化的作用下, 过渡金属离子 Mn 的 3d 轨道分裂形成了位于价带中的成键 t_b 态和位于禁带中的反键 t_a 态, 以及位于 t_b 态和 t_a 态之间的 e 态. 计算表明, 对于 Mn 掺杂 GaN, t_b 峰强于 e 峰和 t_a 峰, 其中 t_b/t_a 峰强比为 4.330.

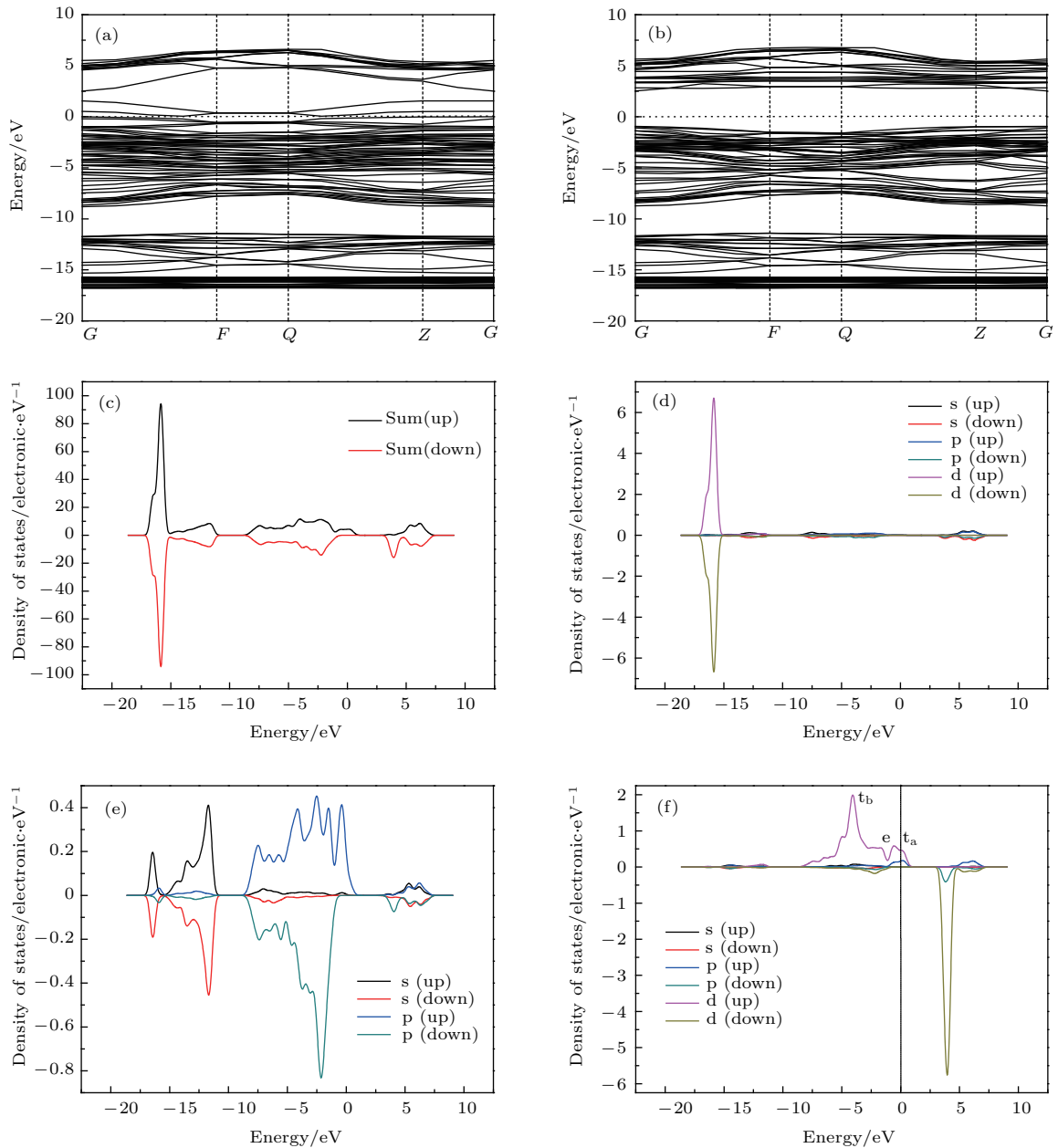


图3 (网刊彩色) Mn 掺杂 GaN 的能带结构和态密度图 (a) 自旋上能带结构; (b) 自旋下能带结构; (c) 总态密度; (d) Ga 的分波态密度; (e) Mn 最邻近 N 的分波态密度; (f) Mn 的分波态密度
 Fig. 3. (color online) Energy band structure of Mn-doped GaN: (a) Spin up; (b) spin down and density-of-states curves for Mn-doped GaN; (c) total density-of-states for Mn-doped GaN; (d) partial density-of-states for Ga; (e) partial density-of-states for N nearest neighbor to Mn; (f) partial density-of-states for Mn.

为了分析 Mg 替位以及空位缺陷对 Mn 掺杂 GaN 电子结构的影响, 进一步计算了 (Mn, Mg) 共掺杂 GaN 以及 V_{Ga} 和 V_N 存在时 Mn 掺杂 GaN 的电子结构. 如图 4(a) 所示, 对于 (Mn, Mg) 共掺杂 GaN, t_b 峰相对于 t_a 峰有所减弱, t_b/t_a 峰强比为 3.566; 从图 4(b) 可以看出, V_{Ga} 的存在使得 e 峰和 t_a 峰峰强明显增强, 同时 t_b 峰有所减弱, 其中 t_b/t_a 峰强比为 1.379, 此时 Fermi 能级位于杂质能中部以上. 由图 4(c) 可见, V_N 的存在也使得 e 峰和 t_a

峰明显增强, 其中 t_b/t_a 峰强比为 1.002, 并且此时 Fermi 能级移向杂质能带顶部.

在 DMSs 中由于磁性离子间的距离较远, 磁相互作用需要通过与非磁性阴离子的交换或者极化的局域电子与传导电子间的交换来实现. DMSs 的磁特性是由 p-d 交换相互作用^[21]、双交换相互作用^[22]以及超交换相互作用^[23]三种不同而相关的交换相互作用所决定, 而各种交换相互作用的强弱取决于 DMSs 的电子结构, 尤其是掺杂过渡金

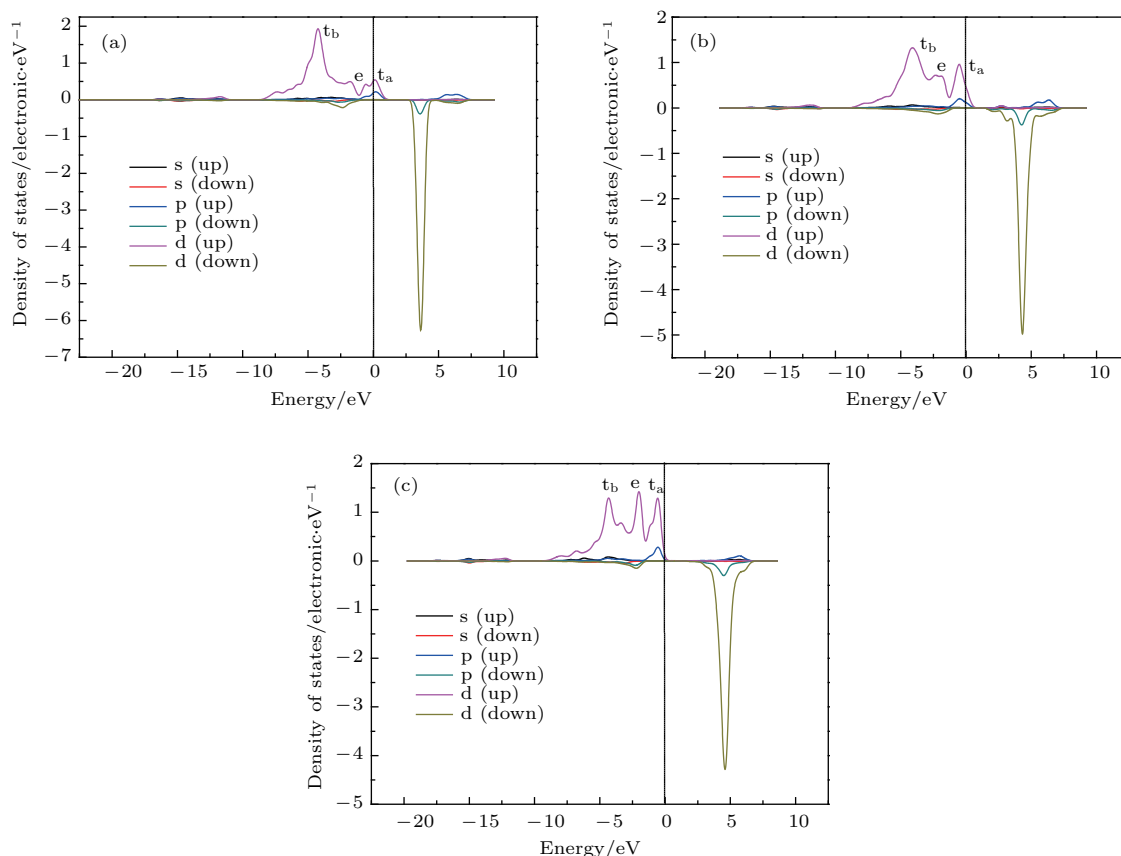


图4 (网刊彩色) (a) (Mn, Mg) 共掺杂 Mn 的分波态密度; (b) V_{Ga} 存在时 Mn 的分波态密度; (c) V_N 存在时 Mn 的分波态密度

Fig. 4. (color online) Density-of-states curves for Mn doped GaN: (a) Partial density-of-states for Mn with Mg doping; (b) partial density-of-states for Mn with V_{Ga} ; (c) partial density-of-states for Mn with V_N .

属 d 电子态的位置以及 Fermi 能级相对于杂质能带的位置^[24]. 对于 Mn 掺杂 GaN 和 (Mn, Mg) 共掺杂 GaN (如图 3 (f) 和图 4 (a) 所示), 计算结果显示位于价带底部的 t_b 态远强于位于禁带中的 t_a 态, 此时掺杂体系中 p-d 交换相互作用占主导作用, 体系呈现铁磁性. 对于 V_{Ga} 和 V_N 相关缺陷存在的情况下 (如图 4 (b) 和图 4 (c) 所示), 计算结果显示位于价带底部的 t_b 态有所减弱, 位于禁带中的 t_a 态以及 e 态明显增强, 同时 Fermi 能级移向 t_a 态杂质能带顶部, 掺杂体系中反铁磁超交换相互作用增强, 会使体系铁磁性减弱甚至猝灭.

3.3 磁性分析

为了进一步分析掺杂体系的磁学特性, 分析计算了不同空间有序占位 Mn 双掺 GaN, (Mn, Mg) 共掺杂 GaN 以及引入 V_{Ga} 和 V_N 后 Mn 掺杂 GaN 样品的 FM 与 AFM 的总能量、每磁性过渡金属原子 AFM 与 FM 的相对能量差 $\Delta E = (E_{AFM} - E_{FM})/2$

和总磁矩, 计算结果列于表 3. 当 ΔE 为正时, 铁磁有序占主导作用, 反之反铁磁有序占主导作用^[25]. 从表 3 可以看出, 图 1 (a) 超胞模型的掺杂方式 Mn-N-Mn 相近邻成键较为理想, 掺杂体系 FM 设置的总能量约为 -34373.150 eV; 掺杂体系 AFM 设置的总能量约为 -34373.635 eV. 二者的总能量之差 $\Delta E = (E_{AFM} - E_{FM})/2 = 247.5$ meV. 可以看到, 随着双掺杂 Mn-Mn 间距离的增加, ΔE 迅速减小, 分析认为这主要是 Mn 掺杂 GaN 中磁交换相互作用是一种短程作用, 需要通过与非磁性阴离子的交换或者极化的局域电子与传导电子间的交换来实现, Mn-Mn 间距离的增加使得这种交换相互作用迅速减弱. 由平均场近似所给出 DMSs 的居里温度 (T_C) 可近似表示为^[24]

$$k_B T_C = \frac{2}{3} \Delta E, \quad (2)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T_C 是估算 DMSs 的居里温度, ΔE 是每磁性过渡金属原子 AFM 与 FM 之间的能量差. 从 (2) 式可见, ΔE 越大, T_C 越大. 计算

结果显示不同空间有序占位 Mn 双掺 GaN 体系的 ΔE 均大于热能 $k_B T$ (30 meV) [25,26], 这表明对 Mn 掺杂 GaN 体系而言, 稳定的铁磁有序是一种真实效应, 也预示着对于 Mn 掺杂 GaN 室温铁磁性是有可能获得. 计算显示, (Mn, Mg) 共掺杂并不能有效增大掺杂体系磁矩, 也不能达不到提高掺杂体系

居里温度的作用. 引入 V_{Ga} 和 V_N 后 Mn 掺杂 GaN 的计算表明, 掺杂体系的 AFM 与 FM 总能量差 ΔE 分别为 -315 meV 和 -5 meV, 这表明 V_{Ga} 和 V_N 的存在使得掺杂体系中反铁磁有序占主导作用, 就是说大量空位缺陷的存在不利于 Mn 掺杂 GaN 形成稳定的铁磁有序.

表 3 不同空间有序占位 Mn 双掺、(Mn, Mg) 共掺杂 GaN 以及 V_{Ga} 和 V_N 存在时 Mn 掺杂 GaN 的 AFM 和 FM 总能量、总能量之差和总磁矩

Table 3. Total energies of AFM and FM, difference of total energies and total magnetic moments for different systems of Mn doped GaN.

模型	E_{AFM}/eV	E_{FM}/eV	E/meV	磁性	总磁矩/ μ_B
图 1(a) 模型	-34373.150	-34373.635	247.5	FM	8
图 1(b) 模型	-34373.204	-34373.298	47	FM	8
图 1(c) 模型	-34373.139	-34373.250	55.5	FM	8
图 1(d) 模型	-33295.865	-33295.932	33.5	FM	6.999
图 1(e) 模型	-32314.309	-32313.679	-315	AFM	0
图 1(f) 模型	-34101.868	-34101.858	-5	AFM	0

3.4 光学特性

在线性响应范围内, 半导体的宏观光学性质可以由复介电函数 $\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述. 半导体复介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 可以通过计算电子在能带间的跃迁得到 [27,28]:

$$\epsilon_2 = \frac{2}{\epsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \sum_{c,v} \int_{BZ} \frac{2dK}{(2\pi)^3} |a \cdot M_{c,v}(K)|^2 \times \delta(E_c(K) - E_v(K) - \hbar\omega), \quad (3)$$

式中下标 c, v 分别表示导带和价带, K 为倒格矢, $|M_{c,v}(K)|$ 为动量矩阵元, $E_c(K)$ 和 $E_v(K)$ 分别为导带和价带的本征能级. 从复介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 出发, 根据直接跃迁概率的定义和 Kramers-Krönig 关系可推得半导体的介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 和损失函数 $L(\omega)$ 等其他光学常数 [28,29]:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \\ \alpha(\omega) &= \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \\ R(\omega) &= \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \\ n(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

$$L(\omega) = \epsilon_2 / [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]. \quad (4)$$

基于上述理论依据, 结合电子结构便可对半导体能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理进行分析 and 讨论.

3.4.1 复介电函数

图 5 为计算所得 Mn 掺杂前后 GaN 的介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$. 如图 5(a) 所示, 未掺杂 GaN 介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 在 0—2.0 eV 区域无介电峰, 在 4.46 eV 附近出现峰值; 与未掺杂 GaN 相比可知, Mn 的掺入使得 GaN 的介电常数实部 $\epsilon_1(0)$ 显著增大, 且随着光子能量的增加迅速减小; 而 Mn 掺杂后 GaN 介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 的明显变化是在低能区出现较强的介电峰; 这些现象可以由能带结构和电子态密度来解释. 图 5(a) 结合 GaN 的能带结构和态密度图 (图 2) 可以看出, 未掺杂 GaN 介电函数虚部位于 4.46 eV 附近的第一个峰来自于 N-2p(上价带) 到 N-2s 和 Ga-4s4p (下导带) 间的跃迁; 位于 7.98 eV 附近的第二个峰来自于 Ga-4s 和 N-2p (上价带) 到 Ga-4s4p 和 N-2s (下导带) 间的跃迁; 位于 13.14 eV 附近的第三个峰来自于 N-2p 和 Ga-4s (上价带) 以及 N-2p 和 Ga-3d (中价带) 到 Ga-4s4p 和 N-2s (下导带) 间的跃迁; 位于 21.52 eV 附近的第四个峰来自于 Ga-3d 和 N-2p (中价带) 到 Ga-4s4p 和 N-2s (下导带) 间的跃迁以及 N-2s 和 Ga-3d (下

价带)到Ga-4s4p和N-2s(下导带)间的跃迁. 从图5(b)—(e)可以看出, Mn离子掺入后, 介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 在0.6868 eV附近出现了一个较强的峰, 且第三个峰和第四个峰明显减弱, 这些现象可以从Mn掺杂前后能带结构和态密度图(图2和图3)的变化得到解释. 由于Mn 3d电子态与N 2p电子态有着强烈的杂化效应, Mn的3d态电子态密

度和N 2p电子态密度在费米能级附近存在较大的峰值, 因此杂质原子的掺入在费米面附近形成新的电子态, 改变了电子在带间的跃迁, 对GaN的介电函数及其他相关光学性质造成影响. 分析认为, Mn离子掺入后产生的位于0.6868 eV附近的峰可能是来自费米能级附近自旋极化杂质带中N-2p到Mn-3d间的带内跃迁.

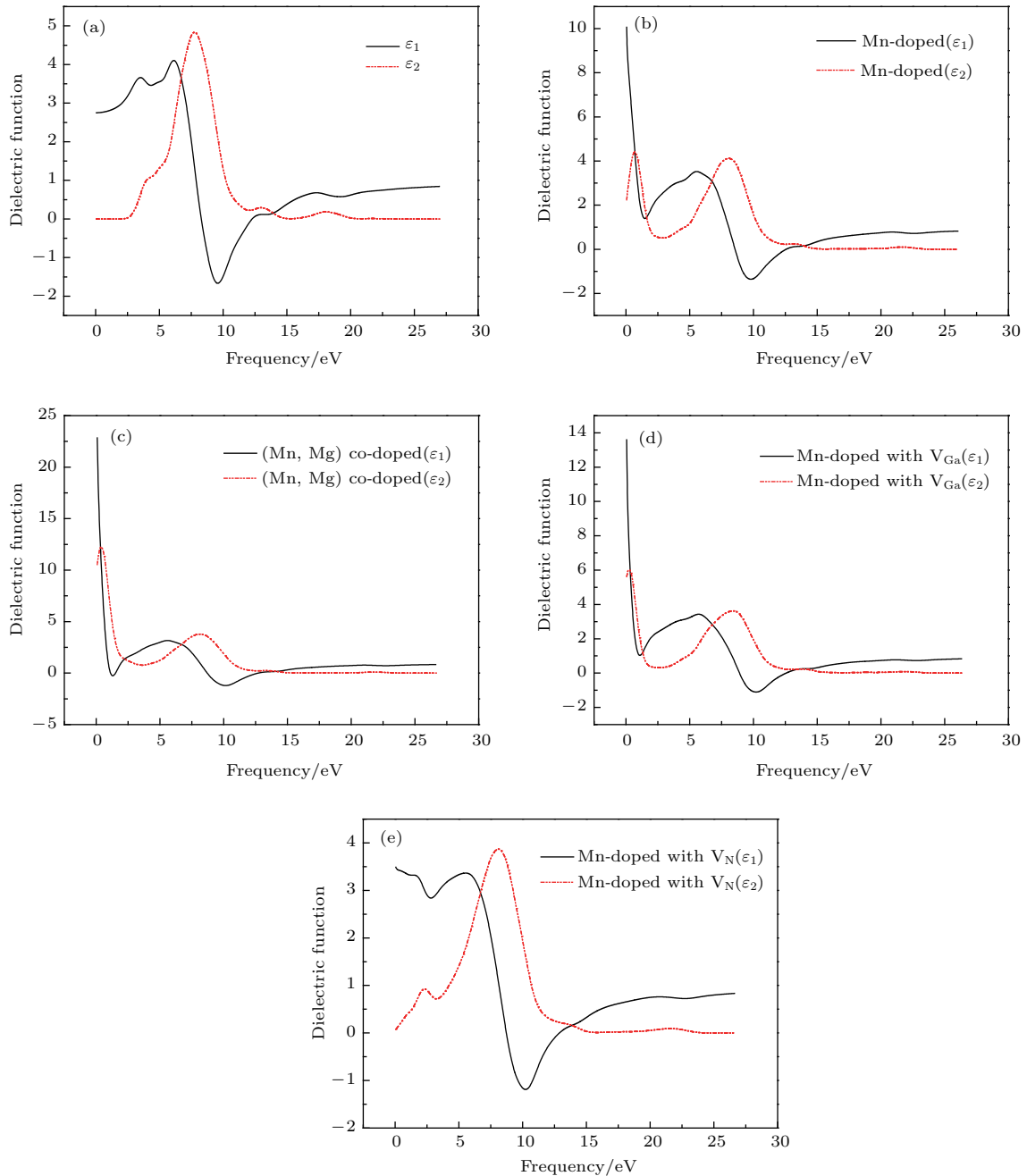


图5 (网刊彩色) 介电函数实部和虚部 (a) 未掺杂 GaN; (b) Mn 双掺 GaN; (c) (Mn, Mg) 共掺杂 GaN; (d) V_{Ga} 存在时 Mn 掺杂 GaN; (e) V_N 存在时 Mn 掺杂 GaN

Fig. 5. (color online) The real part and the imaginary part of the dielectric function of (a) the pure and (b) Mn doped GaN; (c) Mn-Mg co-doped GaN; Mn doped GaN with (d) Ga vacancy and (e) N vacancy were calculated, respectively.

3.4.2 吸收光谱

图6为Mn掺杂前后GaN的光吸收谱与能量的关系. 对未掺杂GaN的吸收谱, 可以看到在能量低于2.5 eV的范围, 对光的吸收损失为零. 当光子能量大于2.5 eV后, 吸收系数开始逐渐增大. 在9.34 eV处吸收系数达到最大峰值. 在能量为13.07 eV处出现第二个吸收峰, 在能量为18.16 eV处出现第三个吸收峰. 吸收谱的特征与介电函数虚部与能量的关系基本一致. 对比GaN和(Ga, Mn)

N吸收谱, (Ga, Mn) N吸收谱在1.25 eV附近出现吸收峰, 从能带结构和电子态密度图可以看到, Mn离子e态与 t_a 态间的能量差约为1.2 eV左右, 所以我们推测这一吸收峰源于Mn掺杂产生的杂质带中的带内跃迁. 在GaN中N空位会形成浅施主能级, 使得费米能级移向 t_a 态杂质能带顶部(如图4(c)所示), Mn杂质带中的空穴会被N空位产生的电子补偿, 所以 V_N 的存在使得1.25 eV附近的吸收峰趋于消失(如图6(e)所示).

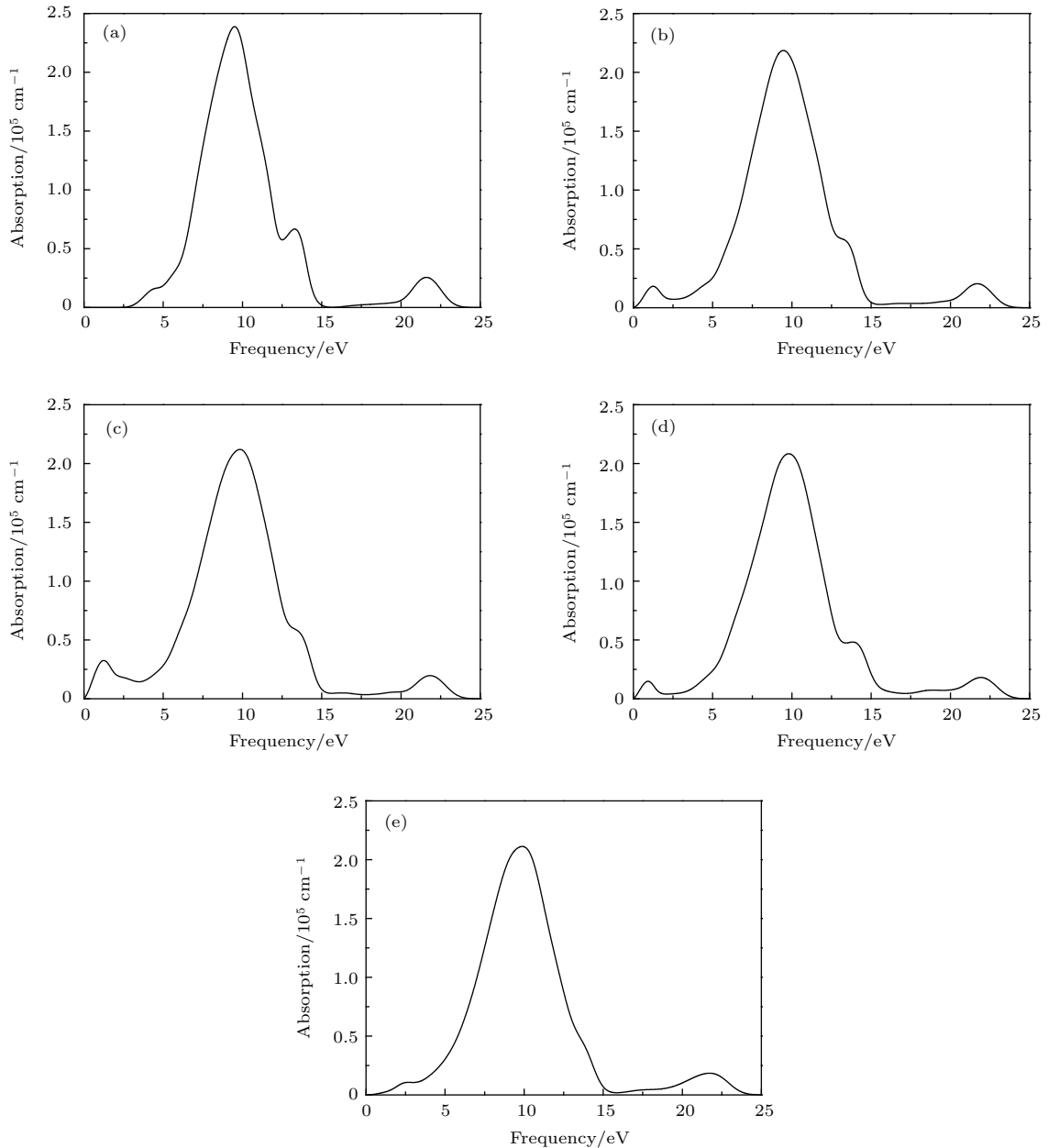


图6 吸收谱(系数) (a) 未掺杂GaN; (b) Mn双掺杂GaN; (c) (Mn, Mg)共掺杂GaN; (d) V_{Ga} 存在时Mn掺杂GaN; (e) V_N 存在时Mn掺杂GaN

Fig. 6. Absorption spectra of (a) the pure and (b) Mn doped GaN; (c) Mn-Mg co-doped GaN; (d) Mn doped GaN with Ga vacancy and (e) N vacancy were calculated, respectively.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 结合GGA+ U , 计算了未掺杂纤锌矿GaN超胞、三种不同有序占位Mn双掺GaN, (Mn, Mg)共掺GaN以及存在空位缺陷Mn掺杂GaN的能带结构、电子态密度、能量以及光学性质. 研究表明, Mn掺杂后体系的体积略有增大, 掺杂体系居里温度能够达到室温以上的要求. 对不同有序占位Mn双掺GaN的计算显示, 随着双掺杂Mn-Mn间距的增大, 体系总能量和形成能升高、稳定性下降、掺杂越难; 并且随着双掺杂Mn-Mn间距的增加, AFM与FM的总能量差 ΔE 迅速减小, 这主要是Mn掺杂GaN中磁交换相互作用是一种短程作用, 需要通过与非磁性阴离子的交换或者极化的局域电子与传导电子间的交换来实现, Mn-Mn间距的增加使得这种交换相互作用迅速减弱. 计算结果表明, (Mn, Mg)共掺杂并不能达到改善掺杂体系磁性能的作用, V_{Ga} 和 V_{N} 的存在不利于Mn掺杂GaN形成稳定的铁磁有序. 此外还研究了各种结构掺杂体系的介电性质和光学吸收, 发现Mn掺杂后体系介电函数虚部在0.6868 eV附近出现了一个较强的新峰, 光吸收谱在1.25 eV附近出现新的吸收峰, 分析认为这主要是由Mn掺杂在费米能级附近所产生的自旋极化杂质带的带内跃迁所致.

参考文献

- [1] Lin Y T, Wadekar P V, Kao H S, Chen T H, Huang H C, Ho N J, Chen Q Y, Tu L W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 062414
- [2] Kunert G, Dobkowska S, Li T, Reuther H, Kruse C, Figge S, Jakiela R, Bonanni A, Grenzer J, Stefanowicz W, Borany J von, Sawicki M, Dietl T, Hommel D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 022413
- [3] Bihler C, Gerstmann U, Hoeb M, Graf T, Gjukic M, Schmidt W G, Stutzmann M, Brandt M S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 205205
- [4] Sonoda S, Shimizu S, Sasaki T, Yamamoto Y, Hori H 2002 *J. Cryst. Growth* **237–239** 1358
- [5] Sasaki T, Sonoda S, Yamamoto Y, Suga K I, Shimizu S, Kindo K, Hidenobu H 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7911
- [6] Cui X G, Tao Z K, Zhang R, Li X, Xiu X Q, Xie Z L, Gu S L, Han P, Shi Y, Zheng Y D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 152116
- [7] Jeon H C, Kang T W, Kim T W, Kang J, Chang K J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 092501
- [8] Shi Y, Zhang Y X, Jiang C Z, Fu D J, Fan X J 2007 *Physica B* **388** 82
- [9] Ploog K H, Dhar S, Trampert A 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 1756
- [10] Zhang Z, Schwingenschlogl U, Roqan I S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 183905
- [11] Wang Q J, Wang J B, Zhong X L, Tan Q H, Hu Z, Zhou Y C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 132407
- [12] Roul B, Rajpalke M K, Bhat T N, Kumar M, Kalghatgi A T, Krupanidhi S B, Kumar N, Sundaresan A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 162512
- [13] Peng H, Xiang H J, Wei S H, Li S S, Xia J B, Li J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 017201
- [14] Xu B, Pan B C 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 103710
- [15] Wang Q, Sun Q, Chen G, Kawazoe Y, Jena P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 205411
- [16] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Vanderbilt T D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Gian W, Skowronski M, Rohrer G S 1996 *MRS Proceedings* **423** 475
- [20] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [21] Akai H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3002
- [22] Dalpian G M, Wei S H, Gong, X G, Silva A J R D, Fazzio A 2006 *Solid State Commun.* **138** 353
- [23] Anderson P W 1950 *J. Appl. Phys.* **79** 350
- [24] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovský J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633
- [25] Gopal P, Spaldin N A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094418
- [26] Hou Q Y, Xu Z C, Wu Y, Zhao E J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 167201 (in Chinese) [侯清玉, 许镇潮, 乌云, 赵二俊 2015 物理学报 **64** 167201]
- [27] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p77 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (北京: 科学出版社) 第77页]
- [28] Shen J, Wei B, Zhou J, Shen S Z, Xue G J, Liu H X, Chen W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 217801 (in Chinese) [沈杰, 魏宾, 周静, Shen Shirley Zhiqi, 薛广杰, 刘韩星, 陈文 2015 物理学报 **64** 217801]
- [29] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132

Effects of vacancy defect and Mg substitution on electronic structure, magnetic and optical properties of wurtzite structure (Ga, Mn)N*

Xu Da-Qing^{1)†} Li Pei-Xian²⁾ Lou Yong-Le³⁾ Yue Gai-Li¹⁾ Zhang Chao¹⁾ Zhang Yan¹⁾
Liu Ning-Zhuang¹⁾ Yang Bo¹⁾

1) (School of Electrical and Control Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

2) (School of Advance Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710071, China)

3) (Key Laboratory of Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices, School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 29 May 2016; revised manuscript received 18 July 2016)

Abstract

Developing GaN based dilute magnetic semiconductors by making use of the preparation techniques for GaN materials, and combining the electrical and optical properties of existing GaN electronic devices with magnetic property will enable various novel spintronic devices to be made. The key enabler for the wide application of dilute magnetic semiconductors is room temperature ferromagnetism. Many research groups have reported numerous samples of GaN based dilute magnetic semiconductors with distinctively different magnetic properties. It may be argued that no consensus exists on the origin and control of ferromagnetism in these materials. There exists little work focusing on different doping modes for double-Mn doped GaN, GaN co-doped with Mn and non magnetic elements, and Mn doped GaN with vacancy defects, although such a doping method can significantly modify the electronic structures, magnetic and optical properties of these materials. Therefore, it is meaningful to study the effects of these different doping techniques on the electronic structure, magnetic and optical properties of Mn doped GaN so as to understand the magnetic exchange interaction in Mn doped GaN and improve its physical properties. In the calculation in this paper, the generalized gradient approximation (GGA+ U) plane wave pseudopotential method under the framework of spin density functional theory is used. Models for the geometric structures of undoped wurtzite GaN supercell, three different doping modes of double Mn doped GaN, (Mn, Mg) co-doped GaN, and Mn-doped GaN with vacancy defects are constructed. The band structures, densities of states, energies and optical properties of these models are analyzed. The results show that the Curie temperature of the Mn doped GaN system can reach above room temperature. Compared with that of pure GaN, the volume of the Mn doped GaN system increases slightly. It is also discovered that the total energy and formation energy of the doped system increase with the Mn-Mn distance increasing, thereby lowering the stability of the system and making doping more difficult. Analysis reveals that co-doping the GaN with (Mn, Mg) can neither effectively increase the total magnetic moment of the doped system, nor improve the Curie temperature effect. The defects induced by Ga vacancies and N

* Project supported by the Scientific Research Program Funded of Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 11JK0912), Scientific Research Foundation of Xi'an University of Science and Technology, China (Grant No. 2010011), Doctoral Research Startup Fund of Xi'an University of Science and Technology, China (Grant No. 2010QDJ029), National Defense Advance Research Foundation, China (Grant No. 9140A08040410DZ106), and the Basic Research Program of Ministry of Education, China (Grant No. JY10000925005).

† Corresponding author. E-mail: xustxdq@163.com

vacancies in the doped system hinder the stable ferromagnetic coupling from forming. In addition, the incorporation of Mn ions forms the spin polarized impurity band near the Fermi level. Due to the transitions between different electronic states in the spin polarized impurity band, the peak around 0.6868 eV in the imaginary part of the dielectric function and the peak near 1.25 eV in the optical absorption spectrum appear, respectively. This work offers a new insight into the understanding of the magnetic mechanisms and optical properties of Mn doped GaN, and will be conducive to improving its physical properties.

Keywords: gallium nitride, first-principles, electronic structure, magnetic and optical properties

PACS: 75.50.Pp, 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.Ci

DOI: [10.7498/aps.65.197501](https://doi.org/10.7498/aps.65.197501)