

B, N协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

王应 李勇 李宗宝

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

Wang Ying Li Yong Li Zong-Bao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 087101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.087101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CrMoNi在 γ -Fe(C)中的键合性质及对相结构稳定性的影响

The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk γ -Fe(C)

物理学报.2016, 65(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037101>

Y掺杂ZnO最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

稀土(La/Ce/Pr/Nd)掺杂锐钛矿相TiO₂磁性及光催化活性的第一性原理研究

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of RE(La/Ce/Pr/Nd) doping anatase TiO₂

物理学报.2016, 65(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

CaS电子结构和热力学性质的第一性原理计算

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures

物理学报.2016, 65(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027101>

Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃弹性和热学性质的第一性原理研究

First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃

物理学报.2015, 64(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207102>

B, N协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究*

王应 李勇 李宗宝†

(铜仁学院物理与电子工程学院, 贵州省教育厅材料制备新技术和与应用特色重点实验室, 铜仁 554300)

(2015年12月12日收到; 2016年1月26日收到修改稿)

基于金刚石的稳定结构, 在实验研究的基础上, 本文采用基于周期性密度泛函理论计算了B/N单掺杂、共掺杂金刚石的晶体结构, 并就掺杂方式和掺杂后形成能进行了对比研究, 得到了B/N双掺杂的最稳定结构. 在此基础上, 进一步计算了N单掺杂及B/N共掺杂最稳定结构的吸收光谱、电子结构和态密度. 通过与实验结果对比可以看出, 较N单掺杂, B/N共掺杂的吸收光谱发生明显红移, 与实验符合较好. 计算结果表明: N原子单掺杂优先于B原子; 由于原子间的协同作用, B/N近邻共掺杂体系的形成能最低, 为掺杂的最可能结构.

关键词: 金刚石, 氮单掺杂及B/N双掺杂, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Nr, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.65.087101

1 引言

金刚石是一种集最大硬度、最大热导率、最小压缩率、最宽透光波段、耐腐蚀等诸多优异特性为一体的极限功能材料, 广泛应用于工业、科技、航天、军事等领域, 如精密加工刀具、高端拉丝模、红外窗口材料、对顶砧、大功率激光器散热片等^[1-7]. 而且, 金刚石半导体可以在高温、高压、强辐射、强腐蚀性等极端环境下工作, 这一点是普通半导体材料不可替代的. 然而, 人们对于金刚石在上述方面的应用还有待进一步研究.

一般而言, 金刚石是绝缘体, 当金刚石结构中引入受主和施主元素时, 金刚石可由绝缘体变为半导体. 硼作为良好的受主元素, 可赋予金刚石p型半导体特性, 而且随着硼掺杂量的提高其电导率亦将得到提高^[8]. 石晓林^[9]对不同浓度硼掺杂金刚石薄膜的场发射性能研究时发现, 随着硼浓度的增

加, 纳米金刚石(NCD)膜电学性质的改善影响其场发射行为. 《Nature》^[10]杂志报道了在约2.3 K的温度时, 硼掺杂金刚石可变为超导体. 然而, 当金刚石中重浓度掺杂硼时, 处于置换位置的受主硼原子附近产生较大的晶格畸变而形成局部扰乱的非晶化区致使金刚石的光学和机械特性下降^[11].

n型金刚石半导体亦是国际范围尚未攻克的难题, 原因在于未找到合适的施主元素. 理论证明, 氮被认为是良好的施主元素. 赖康荣等^[12]研究发现无论是(100)表面还是(111)表面, 替位式N在不同的成键情况时, 可以得到n型金刚石又可以得到p型金刚石. 然而, 实验结果表明, N掺杂的金刚石禁带宽度为5.45 eV, 且实际制备的金刚石较难形成n型半导体. 类似地, 吉林大学超硬材料国家重点实验室成功制备了高氮浓度绿色金刚石大单晶, 但是其并不导电^[13,14].

最近的理论^[15]和实验结果^[11]均表明, 小剂量的单一元素掺杂到金刚石晶格中, 金刚石单晶的电

* 贵州省教育厅自然科学基金重点项目(批准号: 黔教合KY字[2013]182号)和贵州省科技厅自然科学基金项目(批准号: 黔科合LH字[2015]7232号, [2015]7233号)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zongbaoli1982@163.com

输运特性并不理想,大剂量的单一元素掺杂到金刚石晶格中,会严重影响金刚石的机械特性和光学性质.通过单一元素的掺杂难以制备出具有优异电输运性质的金刚石大单晶.科研工作者的研究发现,金刚石晶格的原位掺杂中,硼和氮是首选^[16].理论研究^[17]表明,如果硼和氮两种元素同时被引入到金刚石结构当中,所形成的硼氮复合结构可以对金刚石能带进行有效的调节,进而使金刚石具有良好的n型半导体特性.Li等^[18]通过实验发现,在合成体系中硼添加量一定时,硼协同氢掺杂所获得的金刚石大单晶的电导率比单一硼掺杂金刚石提高了10—100倍.李荣斌^[19]研究发现,硼氮原子成键有利于减小金刚石晶格的畸变程度.然而硼氮协同掺杂金刚石的具体形式及其对金刚石的结构特征和性质的理论研究,目前为止尚未有具体的报道.因此,在实验^[11]的基础上,对硼氮协同掺杂金刚石进行了理论研究,结果与实验符合较好,从而进一步给出了硼氮协同掺杂金刚石的物理机理.

2 模型构建和计算方法

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法^[20],依据模拟化学反应的过程实施.采用周期性边界条件下的交换关联函数的广义梯度近似(GGA+PBE)校正电子间相互作用的交换关联能,并采用超软赝势(ultrasoft pseudopotential)来描述离子实与价电子之间的相互作用势^[21],所有计算采用VASP软件包进行.在布里渊区(Brillouin zone)内的积分采用 $4 \times 4 \times 4$ 的Monkorst-pack特殊 K ^[22]点取样求和,能量计算在倒易空间中进行,并获得最优化的晶胞结构.在倒易 K 空间中,平面截断能 $E_{\text{cut}} = 400$ eV,迭代过程中的收敛精度为 1×10^{-5} eV/原子.具体模型构建采用B/N对金刚石进行空位和替代C原子的单掺杂,通过对形成能的对比得出了掺杂原子最佳掺杂位.并在此基础上优化了B/N协同共掺杂近邻和非近邻替代C位以及近邻和非近邻掺杂空位晶体结构,得出了最佳掺杂形式,与实验结果^[11]符合较好.

为了详细研究B, N掺杂对金刚石电子结构的影响,并与实验形成对比,计算中采用 $3 \times 2 \times 2$ 的金刚石超原胞模型.分别优化计算了N(或B)替代金刚石C位(N@C或B@C), N(或B)掺杂空位

(N@Vacancy或B@Vacancy)的晶体结构;在最稳定结构基础上,讨论了B/N近邻和非近邻共替代C位(BN@C, B-N@C)以及近邻和非近邻共掺杂空位(BN@Vacancy, B-N@Vacancy)情况.对不同掺杂体系的杂质形成能 E_{form} 采用下述公式计算:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} - m\mu_{\text{B}} - n\mu_{\text{N}} + v\mu_{\text{C}},$$

其中, E_{doped} 和 E_{pure} 分别是掺杂后体系和未掺杂金刚石的总能量; μ_{B} , μ_{N} , μ_{C} 分别为B, N和C的化学势; m , n , v 代表各掺杂原子或被取代的原子个数.

3 结果与讨论

3.1 N, B单掺杂金刚石

为更好地验证并解释实验结果,首先计算了B, N单原子不同位置掺杂金刚石的形成能,如表1所示.从表1中可以看出:1)所有掺杂的形成能均为正,表明单掺杂反应均为吸热反应;2)在不同原子位掺杂中,N原子空位掺杂(N@Vacancy)的形成能最低,为1.624 eV,应为掺杂的最稳定结构;3)对于N原子,其空位掺杂(1.624 eV)较替位掺杂(5.544 eV)更容易,而对于B原子掺杂则恰好相反,分别是4.096和3.796 eV.通过上述分析可以看出:1)N原子掺杂优于B原子;2)N原子倾向于空位掺杂而B原子则倾向于替位掺杂.因此,实验合成中N原子掺杂的最可能结构应为掺杂金刚石的空穴(N@Vacancy),而B原子应在此基础上进行掺杂.

表1 不同掺杂体系的杂质形成能
Table 1. The formation energies E_{form} of different doped diamond.

$E_{\text{form}}/\text{eV}$	B/N单掺杂			
	N掺杂		B掺杂	
	N@C	N@Vacancy	B@C	B@Vacancy
	5.544	1.624	3.796	4.096
$E_{\text{form}}/\text{eV}$	B/N协同共掺杂			
	BN@C	B-N@C	BN@Vacancy	B-N@Vacancy
	3.696	5.297	1.039	2.344

为进一步验证理论结果与实验结果的符合性,本文在N原子以间隙掺杂方式进入到金刚石晶隙

最优化结构基础上, 计算了N掺杂金刚石的吸收光谱, 如图1所示, 其中内嵌图为实验合成的N掺杂金刚石的晶体. 文献[23, 24]表明: 在掺N金刚石中, N以聚集态A心或B心形式存在时, 晶体呈现为无色; 若N以弥散态形式存在时则呈现出黄色, 而当弥散态的N浓度比较高时, 晶体呈现为黄绿色. 通过图1可看出, N掺杂金刚石的吸收带边分别为223, 370和630 nm. 由于N的掺杂, 金刚石的吸收光谱发生了明显的红移, 由紫外吸收进入至可见光区, 从而使金刚石呈现出一定的颜色.

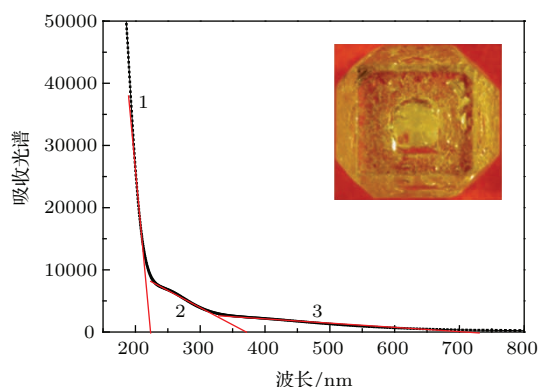


图1 (网刊彩色) N原子单掺杂金刚石结构的吸收光谱图
Fig. 1. (color online) Absorption spectrum of diamond with N single doping.

为了进一步解释颜色的变化, 计算了N掺杂金刚石晶体的能带结构和主要原子分波态密度, 如图2所示. 其中图2(a)为金刚石的能带结构, 图2(b)为各原子的分波态密度.

通过图2中的电子结构可以看出: 1) N掺杂后, 金刚石的禁带宽度几乎不变; 2) N原子的替位掺杂在金刚石禁带中引入两条杂质能级; 3) 由于N的引入, 金刚石的费米面发生上移; 4) 由于杂质能级的引入, 禁带被杂质能级分割, 分别为0.552, 1.185和2.494 eV. 通过上述分析可以看出: 1) 金刚石的导带底主要由N-2p及C-2p态贡献, 其中C1-2p态贡献最大, 其他态的贡献则相对较弱; 2) 价带顶主要由N-2p及C-2p态贡献; 3) 禁带中的杂质能级主要由C2-2p及N-2p态组成; 4) 费米面附近的杂质能级主要由C2-2p态贡献, 价带顶部杂质能级主要由N-2p态贡献, 其他原子态的贡献较小; 5) 禁带中, N-2p态与C2-2p态发生明显的重叠, 从而形成较强的C-N共价键; 6) 由于N原子的调制作用, 其吸收的光子可以发生价带顶至杂质能级以及至导带底的跃迁, 从而利于电子的跃迁, 进而提高导电率. 但由于杂质能级的能级密度较低, 因此N掺杂金刚石的导电性能较弱, 仍应为绝缘体.

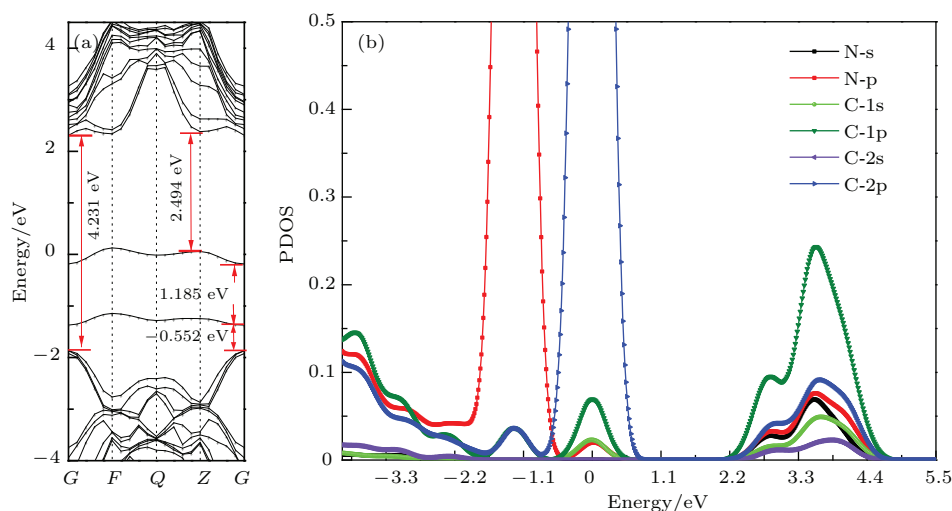


图2 (网刊彩色) N原子掺杂金刚石的能带结构和各原子态密度图

Fig. 2. (color online) The band structure and the atomic state density of diamond doping with N.

3.2 B/N共掺杂金刚石

在N掺杂金刚石晶体稳定结构的基础上, 进一步讨论了B掺杂对金刚石性质的影响. 计算B与N近邻和非近邻掺杂空位(BN@Vacancy,

B-N@Vacancy)的晶体结构. 为更好地与替位掺杂形成对比, 计算了B与N近邻和非近邻共替代C位掺杂(BN@C, B-N@C)金刚石晶体结构, 协同掺杂后的形成能如表1所列, 光学性质及电子结构分别如图3和图4所示. 通过表1可以

看出: 1) B/N共掺杂金刚石的形成能均为正值, 表明该过程均为吸热反应; 2) BN@Vacancy的形成能最低, 为1.039 eV, 为共掺杂的最稳定结构; 3) BN@Vacancy的形成能(1.039 eV)较N@Vacancy的形成能(1.624 eV)低. 通过上述对比分析可以看出: 在协同共掺杂中, B原子倾向于替代C位, 且由于B原子的掺杂, 使得共掺杂较N单掺杂更易形成, 即为共掺杂的最稳定结构.

通过对BN@Vacancy吸收光谱的计算(如图3所示), 可以看出: 1) N/B共掺杂金刚石的吸收带边分别为223, 455和750 nm; 2) 通过与图1对比可以看出, 由于B原子的调制作用, 金刚石吸收带边发生更大红移, 由N掺杂时的370和630 nm移动至455和750 nm. 由金刚石晶体(内插图)可以看出, 硼氮协同共掺杂后的金刚石晶体颜色呈现出局域性. 通过与吸收光谱的比较可以看出, 由于B/N共掺杂的协同性, 使掺杂原子在金刚石中呈现局域分布特性, 与氮单掺杂金刚石不同.

为进一步了解B原子掺杂的调制作用, 图4给出了计算后的BN@Vacancy的能带图及主要原子的分波态密度.

通过图4可以看出: 1) 在忽略杂质能级情况下, BN@Vacancy的能隙较N@Vacancy减小, 由4.231 eV降为4.101 eV; 2) 由于B, N原子的共掺杂, 费米面较未掺杂前发生明显上移, 但较N@Vacancy上移值小; 3) 共掺杂在金刚石禁带中同样引入两条杂质能级, 从而使带间间隙分割为

0.504, 0.877和2.413 eV; 4) 禁带中的杂质能级主要由B-2p和N-2p态贡献, N-2s态贡献较小; 5) B-2p态对导带底贡献较大, 价带顶则主要由B-2p和N-2p态贡献. 通过上述分析可以看出: 1) 由于B掺杂的调制作用, 禁带中B-2p和N-2p态发生明显劈裂, 并出现sp杂化现象, 贡献于杂质能级; 2) 由于N原子在掺杂中所呈现出的施主特性以及B所呈现的受主特性, 使得电子更易于从导带底通过杂质能级向价带顶发生跃迁, 从而大幅调高载流子浓度, 提高导电性; 3) 通过对N单掺杂及B/N共掺杂能带的对比可以看出, 由于B原子的调制作用, 使费米面发生下移并弛豫至价带顶附近, 从而有利于载流子从价带顶跃迁至费米面杂质能级, 提高导电性能.

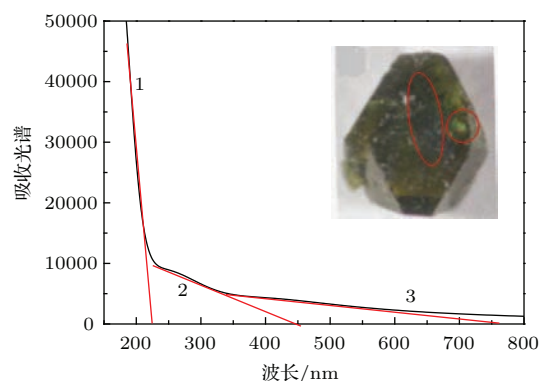


图3 (网刊彩色) B/N共掺杂金刚石的吸收光谱图. 其中内嵌图为实验合成金刚石晶体

Fig. 3. (color online) Absorption spectrum of diamond with N and B double-doping and the optical image of the synthesized diamond is embedded.

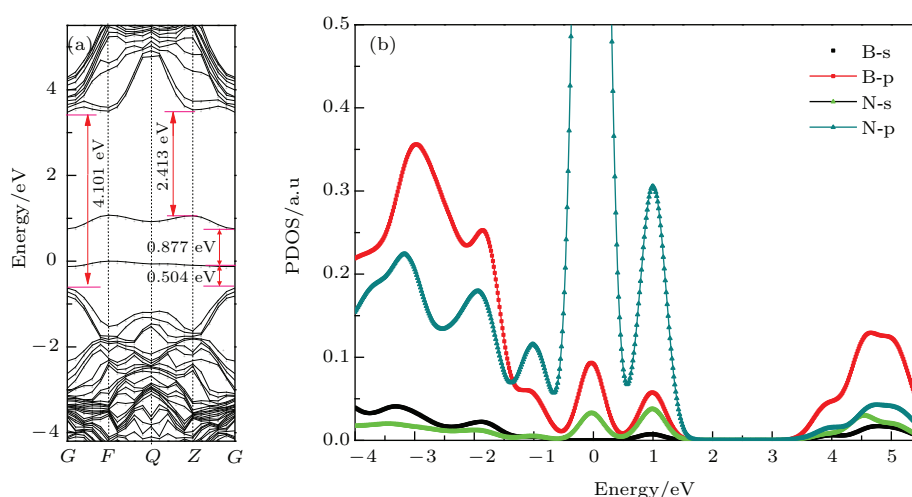


图4 (网刊彩色) BN共掺杂金刚石能带结构(a)和态密度图(b)

Fig. 4. (color online) The band structure (a) and the atomic state density (b) of diamond double-doping with N and B.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了B, N单掺杂和协同掺杂金刚石晶体的结合能、光学性质和电子能带结构, 并与实验结果进行对比. 通过分析得到有关金刚石掺杂的如下结论.

1) N原子掺杂易于B原子, 且更倾向于空位掺杂; B则倾向于替代N原子近邻C位掺杂, 并形成B—N化学键; B/N的协同作用更利于二者对金刚石的掺杂.

2) N单掺杂及B/N协同掺杂均在禁带中出现两条杂质能级; 掺杂使金刚石的吸收带边发生明显红移, 促进了金刚石晶体对可见光的吸收.

3) B/N协同掺杂使金刚石晶体的禁带宽度进一步减小; 由于费米面附近杂质能级的出现, 使得载流子更易发生跃迁至导带底, 从而有效提高其导电性能.

参考文献

- [1] Kim Y D, Choi W, Wakimoto H, Usami S, Tomokage H, Ando T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3219
- [2] Zhang W J, Wu Y, Wong W K, Meng X M, Chen C Y, Bell I, Lifshitz Y, Lee S T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3365
- [3] Shin D C, Sarada B V, Tryk D A, Wang J 2003 *Anal. Chem.* **75** 530
- [4] Yang J, Peng G, Liu C L, Lu H, Han Y H 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 060701
- [5] Li X L, Wang L Y 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 050703
- [6] Yan B M, Jia X P, Qin J M, Sun S S, Zhou Z X, Fang C, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048101 (in Chinese) [颜丙敏, 贾晓鹏, 秦杰明, 孙士帅, 周振翔, 房超, 马红安 2014 物理学报 **63** 048101]
- [7] Fang C, Jia X P, Chen N, Zhou Z X, Li Y D, Li Y, Ma H A 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 128101 (in Chinese) [房超, 贾晓鹏, 陈宁, 周振翔, 李亚东, 李勇, 马红安 2015 物理学报 **64** 128101]
- [8] Zhang J Q, Ma H A, Jiang Y P, Liang Z Z, Tian Y, Jia X 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 283
- [9] Shi X L 2013 *Bulletin of Science and Technology* **29** 17 (in Chinese) [石晓林 2013 科技通报 **29** 17]
- [10] Ekimov E A, Sidorov I V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J, Thompson J D, Stishov I S M 2004 *Nature* **428** 542
- [11] Li Y, Jia X P, Shi W, Leng S L, Ma H A, Sun S S, Wang F B, Chen N, Long Y 2014 *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials* **43** 147
- [12] Lai K R, Liu X H, Sun Y, Chen H M 2012 *Journal of Kashgar Teachers College* **6** 29 (in Chinese) [赖康荣, 刘向红, 孙毅, 陈惠敏 2012 喀什师范学院报 **6** 29]
- [13] Li Y, Jia X P, Hu M H, Liu X B, Yan B M, Zhou Z X, Zhang Z F, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058101
- [14] Huang G F, Jia X P, Li Y, Hu M H, Li Z C, Yan B M, Ma H A 2011 *Chin. Phys. B* **20** 078103
- [15] Nishimatsu T, Katayama Y H, Orita N 1997 *Mater. Sci. Forum.* **258-263** 799
- [16] Okano K, Koizumi S, Silva S R P, Amaratunga G A J 1996 *Nature* **381** 140
- [17] Katayama Yoshida H, Nishimatsu T, Yamamoto T, Orita N 2001 *J. Phys.: Condens. Matter.* **13** 8901
- [18] Li Y, Jia X P, Ma H A, Zhang J, Wang F B, Chen N, Feng Y G 2014 *Cryst. Eng. Comm.* **16** 7547
- [19] Li Y B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 395 (in Chinese) [李荣斌 2007 物理学报 **56** 395]
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Dudarev S L, Botton G A, Savarsov S Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [23] Li S S, Jia X P, Zang C Y, Tian Y, Zhang Y F, Xiao H Y, Huang G F, Ma L Q, Li Y, Li X L, Ma H A 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3801
- [24] Collins A T, Kanda H, Kitawaki H 2000 *Diamond and Related Materials* **9** 113

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N^{*}

Wang Ying Li Yong Li Zong-Bao[†]

(Key Laboratory of New Material Manufacture and Application of the Department of Education of Guizhou Province, School of Physics and Electronic Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

(Received 12 December 2015; revised manuscript received 26 January 2016)

Abstract

On the basis of our previous experimental results for the diamond synthesized in FeNi-C system by B and N co-doping under high pressure and high temperature conditions, the crystals doped with B or N atom, and co-doped with B and N atom are investigated separately by using the first principle density functional theory based on the stable structure of diamond. The formation energies corresponding to the all doping diamond crystals are studied while the most stable co-doping structures with the lowest energy are obtained. Furthermore, the absorption spectra, the densities of states, and the electronic structures of the doping diamond crystals are discussed. The absorption spectra show obviously the red shift, which is consistent with the experimental result. The electronic results show that the doping of N atom is prior to the doping of B atom while the system co-doped with nearly neighboring B and N atoms creates the most stable structure with the lowest formation energy due to the synergistic effect.

Keywords: diamond, N doping and B/N co-doping, first principle calculation

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Nr, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.65.087101

* Project supported by the Key Project of the Natural Science Foundation of the Education Department of Guizhou Province, China (Grant No. KY[2013]182) and the Natural Science Foundation of the Education Department of Guizhou Province, China (Grant Nos. LH[2015]7232, [2015]7233).

† Corresponding author. E-mail: zongbaoli1982@163.com