

掺杂 GaN/AlN 超晶格第一性原理计算研究

饶雪 王如志 曹觉先 严辉

First-principles calculation of doped GaN/AlN superlattices

Rao Xue Wang Ru-Zhi Cao Jue-Xian Yan Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 107303 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.107303

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles technique

物理学报.2015, 64(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097101>

Mg₂Si 化合物在静水压下的电子输运性能研究

Electron transport properties of Mg₂Si under hydrostatic pressures

物理学报.2015, 64(7): 077103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077103>

石墨烯莫尔超晶格

Graphene/h-BN Moiré superlattice

物理学报.2015, 64(7): 077305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077305>

Schrödinger 方程的一般解与超晶格多量子阱的电子跃迁

General solution of Schrödinger equation and electron transition in superlattice multi-quantum well

物理学报.2014, 63(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.017302>

准周期激励与应变超晶格的动力学稳定性

Quasi-periodic excitation and dynamic stability for strained superlattice

物理学报.2013, 62(24): 247301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247301>

掺杂 GaN/AlN 超晶格第一性原理计算研究*

饶雪¹⁾ 王如志^{1)†} 曹觉先²⁾ 严辉¹⁾

1)(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

2)(湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2014年10月16日收到; 2014年12月23日收到修改稿)

第一性原理计算方法在解释实验现象和预测新材料结构及其性质上有着重要作用. 因此, 通过基于密度泛函理论的第一性原理的方法, 本文系统地研究了 Mg 和 Si 掺杂闪锌矿和纤锌矿两种晶体结构的 GaN/AlN 超晶格体系中的能量稳定性以及电学性质. 结果表明: 在势阱层 (GaN 层) 中, 掺杂原子在体系中的掺杂形成能不随掺杂位置的变化而发生变化, 在势垒层 (AlN 层) 中也是类似的情况, 这表明对于掺杂原子来说, 替代势垒层 (或势阱层) 中的任意阳离子都是等同的; 然而, 相比势阱层和势垒层的掺杂形成能却有很大的不同, 并且势阱层的掺杂形成能远低于势垒层的掺杂形成能, 即掺杂元素 (Mg_{Ga} , Mg_{Al} , Si_{Ga} 和 Si_{Al}) 在势阱区域的形成能更低, 这表明杂质原子更易掺杂于结构的势阱层中. 此外, 闪锌矿更低的形成能表明: 闪锌矿结构的超晶格体系比纤锌矿结构的超晶格体系更易于实现掺杂; 其中, 闪锌矿结构中, 负的形成能表明: 当 Mg 原子掺入闪锌矿结构的势阱层中会自发引起缺陷. 由此, 制备以闪锌矿结构超晶格体系为基底的 p 型半导体超晶格比制备 n 型半导体超晶格需要的能量更低并且更为容易制备. 对于纤锌矿体系来说, 制备 p 型和 n 型半导体的难易程度基本相同. 电子态密度对掺杂体系的稳定性和电学性质进一步分析发现, 掺杂均使得体系的带隙减小, 掺杂前后仍然为第一类半导体. 综上所述, 本文内容为当前实验中关于纤锌矿结构难以实现 p 型掺杂问题提供了一种新的技术思路, 即可通过调控相结构实现其 p 型掺杂.

关键词: GaN/AlN 超晶格, 第一性原理, Si 和 Mg 掺杂, 电子态密度

PACS: 73.21.Cd, 71.15.Mb, 73.20.Hb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.64.107303

1 引言

以 InN, GaN, AlN 为代表的 III-V 族氮化物直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度分别约为 0.7, 3.4 及 6.2 eV, 其发光波长覆盖红外到紫外区域, 因此被广泛用于制造各类光电器件, 尤其是对于以 GaN 为基础的系列材料, 可以有效制备蓝色波段的发光二极管, 以及蓝紫光激光器等诸多光电器件^[1-4]. 除了单一氮化物受到广泛关注外, 其复合的异质结也因能够制备量子崩塌二极管以及共振隧穿发射器等而备受关注. 其中, 异质结结构包括

超晶格和多量子阱^[5].

GaN/AlN 超晶格材料以较大的价带带阶 (~ 2.1 eV)、电子有效质量 (约为 0.2—0.3 的电子质量)、纵光学声子能量 (~ 90 meV) 为制备子带间器件提供了可能^[6,7]. 纤锌矿结构的 AlN 和 GaN 两种材料间的晶格失配度约为 2.4%^[8-10], 尽管这数值与晶格失配在 0.08 左右的 Ge/AlAs 超晶格材料相比, 晶格失配度较大, 但在实验中是可以制备出无缺陷的 GaN/AlN 超晶格材料, 并且有着优良的电学性能.

此外, 尽管人们发现理想的半导体超晶格具有不同于单一块体材料的优良的电学性能, 但是

* 国家自然科学基金 (批准号: 11274029, 51472010)、北京市青年拔尖人才培养计划 (批准号: CIT&TCD201204037)、北京工业大学京华人才支持计划 (批准号: 2014-JH-L07) 和北京市属市管高等学校创新团队建设推进计划 (批准号: IDHT20140506) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wrz@bjut.edu.cn

人们也同时发现异质结两边不同的掺杂情况会导致其性质发生变化^[11,12]. 比如 Simon 等^[2] 在较低温度(从以往的制备温度 300 K 下降到 100 K)制备的 p 型的 GaN/AlN 半导体可解决制备 p 型 GaN 材料的技术难题. 近年来, Li 课题组^[13] 不仅仅通过比较三个不同 Si 原子掺入位研究掺杂原子对 GaN/AlN 超晶格的能带弯曲和载流子分布的影响, 并发现掺入 Si 的 GaN/AlN 超晶格结构体系可作为较为理想的光学器件材料. 除此之外, Hertkorn 等^[14] 也通过制备掺有 Si 原子的 AlGaIn/AlN/GaN 超晶格在 4 K 的低温下得到了极高的电子迁移率 ($18760 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); Edmunds 等^[15] 也在 Si 掺杂的 AlGaIn/GaN 超晶格体系中发现随着掺杂浓度变化其异质结中表现出不同的电学行为. 总之, 人们对 Mg, Si 掺杂超晶格体系进行了不少的研究, 但集中于对 AlGaIn/GaN 超晶格体系, 对 GaN/AlN 超晶格体系研究较少^[16-18].

为了进一步理解掺杂 GaN/AlN 超晶格结构特性与电学特性, 本文分别计算掺杂原子 Mg 和 Si 在纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格体系中的

电子结构及形成能, 分析研究掺杂在两种结构的超晶格体系中的电学行为. 结果发现掺杂元素在超晶格结构的势阱区域更易于体系结构稳定, 掺杂使其电学行为得到明显调制, 可为 GaN/AlN 超晶格器件设计与指标提供技术参考.

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

III-V 族氮化物通常具有纤锌矿、闪锌矿两种结构. 其中, GaN 和 AlN 纤锌矿结构属于 $P63mc$ (186) 空间群, 而闪锌矿结构则属于 $F-43m$ (216) 空间群. 为方便讨论, 我们以 8 个单层 GaN 和 8 个单层 AlN 构成的 GaN/AlN 超晶格体系为例, 如图 1 (a) 所示, 文中分别取 $2 \times 2 \times 1$ 纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN/AlN 的超晶格体系. 掺杂时, M ($M = \text{Mg}, \text{Si}$) 原子从左到右依次取代 GaN/AlN 超晶格体系中的阳离子 Al 和 Ga 原子, 如图 1 (b) 中标号所示.

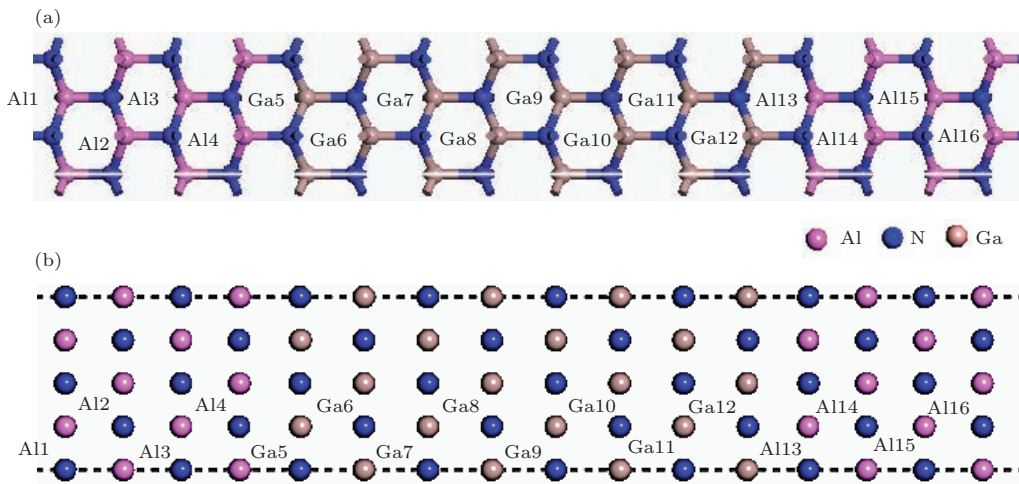


图 1 (网刊彩色) 未掺杂纤锌矿 (a) 和闪锌矿 (b) 结构的 GaN/AlN 超晶格结构及可能取代的原子位置

Fig. 1. (color online) Atomic configuration of the wz-(a) and zb-(b) GaN/AlN SL and the possible locations of cation and anion antisites are denoted.

2.2 计算方法

本文的第一性原理计算采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 结合投影缀加平面波方法的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包^[19-22]. 其中, PAW 用来描述离子实和价电子之间的相互作用, 而电子与电子之间的交换关联势则采用广义梯度近似 (general gradient approximate, GGA) 中的 Perdew-

Burke-Ernzerhof 泛函进行处理^[23,24]. 其中, 体系的 Ga, Al, N, Mg 和 Si 原子的价电子组态分别是 $3d^{10}4s^24p^1$, $3s^23p^1$, $2s^22p^3$, $3s^2$ 和 $3s^23p^2$. 平面波的截断能量为 400 eV, 几何优化和态密度在对 Brillouin 区的积分计算采用的是 $3 \times 3 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 型 K 点网格^[25]. 结构优化均是在不改变晶胞形状和体积下通过共轭梯度算法松弛离子、力以及应力张量以保证所有结构参数得到充分弛豫, 离子弛豫截止标准设置为离子之间

的作用力小于 $1 \times 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 以及能量差小于 $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$. 计算中不考虑自旋极化.

3 计算结果与讨论

3.1 晶格结构

为了确定掺杂对于结构稳定性的影响, 首先采用广义梯度近似方法分别计算得到的纤锌矿结构和闪锌矿结构 GaN 和 AlN 块体材料晶格常数 a , c 及 c/a 比, 内部参数 u 及带隙 E_g , 如表 1 所列. 从表 1 中可以看出, 本文计算的晶格参数与其他 DFT-GGA 结果和实验结果都符合较好. 实验值中纤锌矿结构的 AlN (wz-AlN) 和 GaN(wz-GaN) 的晶格失配值 a 为 2.41%, 而我们计算的晶格失配值为 2.10%. 对于闪锌矿结构而言, 实验值中的 AlN (zb-AlN) 和 GaN (zb-GaN) 的晶格失配值 a 为 3.63%, 而我们计算的晶格失配值为 2.10%. 内部参数 u 描述了结构中的相对原子位置, 由压电极化和自发极化影响. 对于纤锌矿结构的 AlN 和 GaN, 计算出的结构比值较理想比值 ($c/a = 1.633$) 小, 即表明所构建的超晶格体系极化效应小 [26]. 由表 1 可见, 计算得到的 AlN 和 GaN 晶体的带隙宽度比实验值偏小, 这主要是由于广义梯度近似在计算 E_g 值存在普遍偏低的问题. 对于 GaN 晶体, 由于广义梯度近似理论本身高估了 Ga 的价电子 3d 与 4p 和 N 的价电子 2s 与 2p 之间的排斥作用, 增大了价带带宽, 使得带隙偏低, 但这并不影响对于计算结果的理论分析. 我们计算得到未掺杂的纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格体系为直接带隙, 带隙值分别是 1.564 eV 和 0.716 eV.

对未掺杂的纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格体系, Mg, Si 分别替位掺杂上述两个晶格结构进行结构优化, 计算结果如表 2 所列. 掺杂后未有具体的实验值与之对应, 因此未能有相应的实验值可以作为参考. 但从上述用该方法计算得出的单个晶体的各个参数可以发现, 所选用的方法的计算结果是可以作为参考的. 从表 2 中可以看出, 不同的掺杂体系相对于未掺杂的晶格体系都出现了晶格常数变大. 这主要是因为: 从离子半径的角度来看, Mg^{2+} (0.65 \AA) 的离子半径比 Al^{3+} (0.50 \AA) 和 Ga^{3+} (0.62 \AA) 离子半径要大, 掺入结构后晶体结构膨胀; 而 Si^{4+} (0.42 \AA) 离子的离子半径均比 Al^{3+} (0.50 \AA) 和 Ga^{3+} (0.62 \AA) 离子半径要小, 但是 Si^{4+} 离子较 Al 和 Ga 离子的非金属性强, 与 N 离

子的排斥力较大, 导致掺杂后, 与周围 N 原子排斥引起晶格膨胀. 综上所述, 掺杂后引起晶格膨胀是必然的结果.

表 1 纤锌矿和闪锌矿结构块体 AlN 和 GaN 的晶格常数 a , c 及 c/a 比, 内部参数 u , 带隙 E_g

Table 1. Lattice constant (a , c), the ratio (c/a), in-plane parameter (u) and energy gap (E_g) for wz-GaN, wz-AlN, zb-GaN and zb-AlN at 300 K.

	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	u	E_g/eV
wz-AlN					
本文	3.119	4.991	1.600	0.385	4.175
文献 [27]	3.134	5.001	1.596	0.383	4.210
文献 [24]	3.113	5.041	1.619		4.245
文献 [28]	3.110	4.994	1.606		
实验 [29, 30]	3.112	4.982	1.601	0.385	6.250
wz-GaN					
本文	3.186	5.176	1.625	0.376	2.033
文献 [27]	3.227	5.260	1.630	0.377	1.810
文献 [24]	3.245	5.296	1.632	0.376	1.450
文献 [28]	3.199	5.226	1.634	0.377	
实验 [29]	3.189	5.185	1.626	0.376	3.510
zb-AlN					
本文	4.365				3.179(间接)
文献 [27]	4.399				3.460(间接)
文献 [24]	4.394				4.130(间接)
文献 [28]	4.390				
实验 [29]	4.380				5.340(间接)
zb-GaN					
本文	4.460				1.947
文献 [27]	4.565				1.660
文献 [24]	4.590				1.280
文献 [28]	4.538				
实验 [29, 31]	4.500				3.299

表 2 纤锌矿和闪锌矿结构块体 GaN/AlN 超晶格体系的晶格常数 a , $c/\text{\AA}$

Table 2. Lattice constant (a , c) for wz-GaN/AlN and zb-GaN/AlN at 300 K.

	纤锌矿结构超晶格			闪锌矿结构超晶格		
	未掺杂	掺 Mg	掺 Si	未掺杂	掺 Mg	掺 Si
a	3.179	3.186	3.182	4.46	5.982	5.944
c	41.104	41.228	41.167	33.840	33.840	33.840

3.2 形成能

为了研究掺杂在 GaN/AlN 超晶格体系中存在的稳定性, 我们研究 Mg, Si 原子掺入这两个晶格的超晶格体系的杂质形成能. 杂质形成能反映杂质在本体材料中形成的难易程度, 形成能越大表明杂质

越难掺入本体材料, 反之则容易掺杂. 本文中杂质形成能 E_f 由下面公式^[32,33] 计算给出:

$$E_f = E(\text{doped}) - E(\text{perfect}) - \sum_i n_i E_i, \quad (1)$$

其中 E_f 是杂质形成能, $E(\text{doped})$ 是掺杂后晶体的总能量, $E(\text{perfect})$ 是未掺杂晶体的总能量, n_i 是晶胞中增加或减少的原子 i (i 为 Al, Ga, Mg, Si) 的个数 (增加为正, 减少为负), E_i 为原子 i 所对应的能量. Mg 和 Si 原子掺杂在不同原子位置的纤锌矿 (虚线表示) 和闪锌矿 (实线表示) 结构的超晶格体系中的形成能变化如图 2 所示.

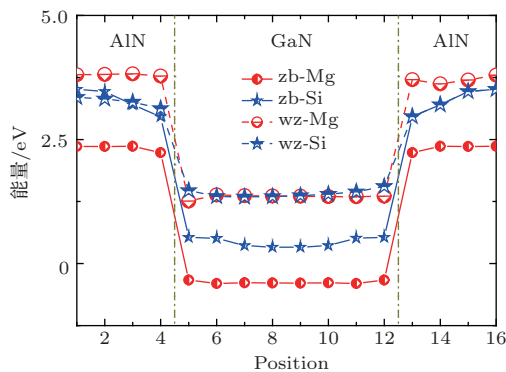


图 2 (网刊彩色) 闪锌矿 (zb) 和纤锌矿 (wz) 结构 GaN/AlN 超晶格中不同取代位置的杂质形成能
Fig. 2. (color online) Defects formation energies in wz- and zb-GaN/AlN SL by replacing different positions.

从图 2 计算的结果可以看出, 不同相结构的超晶格体系制备调制掺杂结构的难易程度是不同的.

首先, 从形成能随掺杂原子掺杂位置的变化可以看出, 无论是纤锌矿结构超晶格体系或是闪锌矿结构的超晶格体系, 其势阱层都更容易掺杂, 而且, 可以看出, 在势阱层 (GaN 层) 中并不随掺杂位置的变化其形成能发生变化, 也就是说在势阱层中的任意位置都是均等的. 其次, 从形成能的大小可以看出, 闪锌矿结构的超晶格体系比纤锌矿结构的超晶格体系更容易制备调制掺杂结构, 而且 Mg 掺杂于闪锌矿结构的势阱层中, 形成能变为负值, 缺陷可以自发形成. 可以理解, 在制备以闪锌矿结构超晶格体系为基底的 p 型半导体超晶格比制备 n 型半导体超晶格过程中需要能量较低, 制备容易. 而对于纤锌矿结构的体系来说, 制备 p 型和 n 型半导体的难易程度基本相同.

尽管从形成能中可以看出不同结构中的掺杂位置的变化, 但是不同的掺杂离子和掺杂位置对这两个结构的超晶格体系的电学究竟有何影响, 需要研究电子态密度的变化.

3.3 电子态密度

为了研究 Mg, Si 掺杂对纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格体系的电子结构, 本文计算了不同掺杂情况下的总电子态密度 (total density of states, TDOS) 和分波态密度 (projected density of states, PDOS), 如图 3 所示. 与掺杂情况的超晶格体系的电子结构相比较, 首先对未掺杂的两种相结

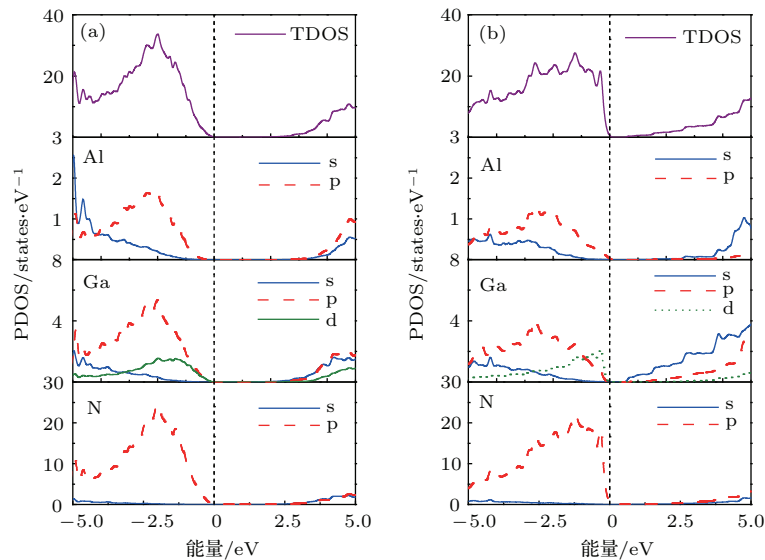


图 3 (网刊彩色) 未掺杂情况下 GaN/AlN 超晶格体系的总态密度和分波态密度, 费米能级位于 0 点 (a) 纤锌矿结构; (b) 闪锌矿结构
Fig. 3. (color online) TDOS and PDOS for ideal structure of wz-GaN/AlN (a) and zb-GaN/AlN (b) and the Fermi level keeps at zero point.

构超晶格体系的态密度进行了详细的计算. 图3表明未掺杂情况下纤锌矿 [图3(a)] 和闪锌矿 [图3(b)] 结构的 GaN/AlN 超晶格体系的态密度图, 结果与文献 [2] 相符合. 从图3可以看出闪锌矿和纤锌矿结构超晶格体系的带隙均由窄带隙 GaN 决定, 即这两类超晶格属于第一类半导体类型.

为了更好地对比掺杂原子在势阱区 (能量较低的区域) 引起周围原子的电子密度变化, Mg, Si 分别替位掺杂纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格中对应图1(a) 中的 Al14, Ga8, Al13 位置的掺杂原子及该层的 N 原子的分波态密度图, 分别如图4—图7所示.

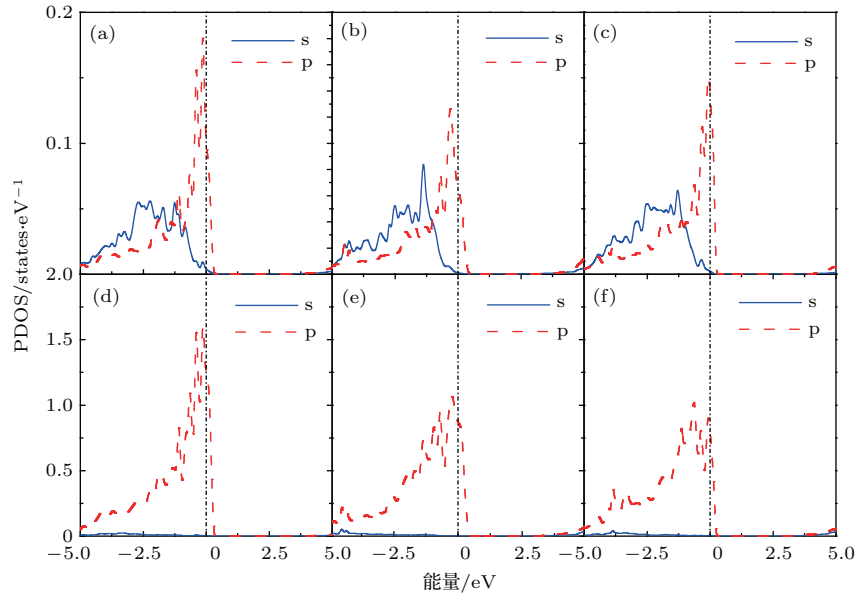


图4 (网刊彩色) Mg 替位掺纤锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格原子分波态密度图 (a) 替位图1(a) Al14 位置的 Mg 原子; (b) 替位图1(a) Ga8 位置的 Mg 原子; (c) 替位图1(a) Al13 位置的 Mg 原子; (d) 掺杂后图1(a) Al14 原子层的 N 原子; (e) 掺杂后图1(a) Ga8 原子层的 N 原子; (f) 掺杂后图1(a) Al13 原子层的 N 原子

Fig. 4. (color online) PDOS for Mg-substitution of wz-GaN/AlN SL: Mg substitute for Al14 (a), Ga8 (b), Al13 (c) of Fig. 1. (a); Mg substitute for Al14 (d), Ga8 (e), Al13 (f) of Fig. 1. (b).

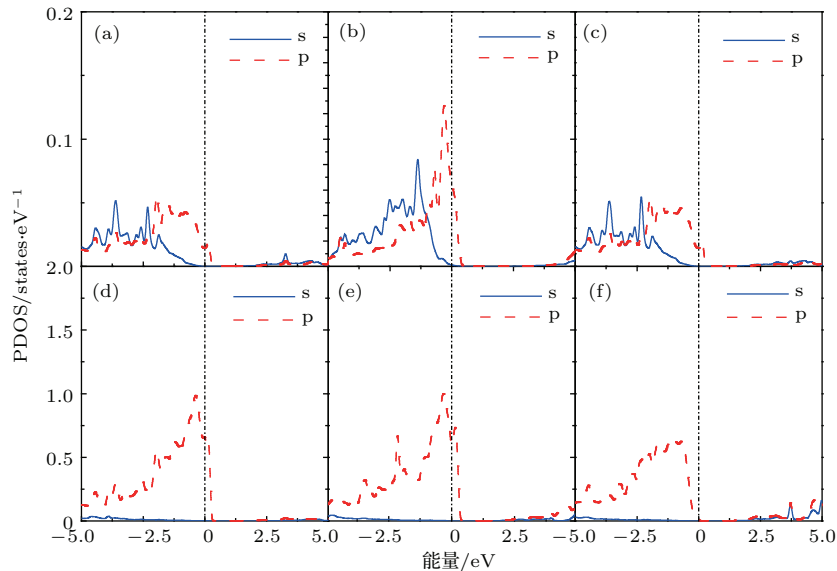


图5 (网刊彩色) Mg 替位掺闪锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格原子分波态密度图 (a) 替位图1(b) Al14 位置的 Mg 原子; (b) 替位图1(b) Ga8 位置的 Mg 原子; (c) 替位图1(b) Al13 位置的 Mg 原子; (d) 掺杂后图1(b) Al14 原子层的 N 原子; (e) 掺杂后图1(b) Ga8 原子层的 N 原子; (f) 掺杂后图1(b) Al13 原子层的 N 原子

Fig. 5. (color online) PDOS for Mg-substitution of zb-GaN/AlN SL: Mg substitute for Al14 (a), Ga8 (b), Al13 (c) of Fig. 1. (a); Mg substitute for Al14 (d), Ga8 (e), Al13 (f) of Fig. 1. (b).

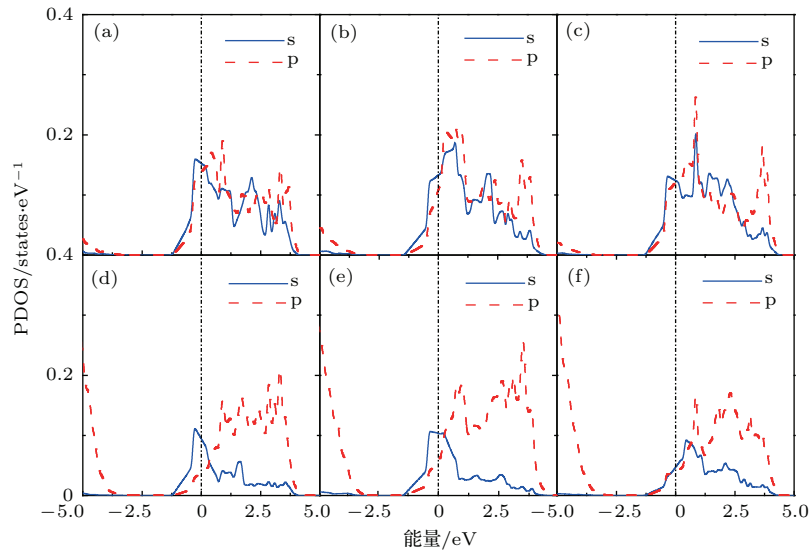


图6 (网刊彩色) Si 替代掺纤锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格原子分波态密度图 (a) 替代图 1(a) Al14 位置的 Si 原子; (b) 替代图 1(a) Ga8 位置的 Si 原子; (c) 替代图 1(a) Al13 位置的 Si 原子; (d) 掺杂后图 1(a) Al14 原子层的 N 原子; (e) 掺杂后图 1(a) Ga8 原子层的 N 原子; (f) 掺杂后图 1(a) Al13 原子层的 N 原子
 Fig. 6. (color online) PDOS for Si-substitution of wz-GaN/AlN SL: Si substitute for Al14 (a), Ga8 (b), Al13 (c), of Fig. 1. (a); Si substitute for Al14 (d), Ga8 (e), Al13, (f) of Fig. 1. (b).

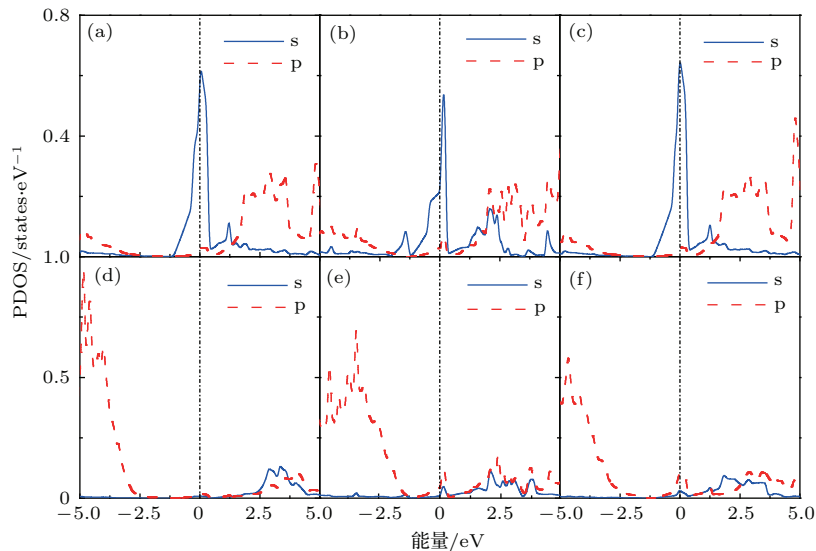


图7 (网刊彩色) Si 替代掺闪锌矿结构的 GaN/AlN 超晶格原子分波态密度图 (a) 替代图 1(b) Al14 位置的 Si 原子; (b) 替代图 1(b) Ga8 位置的 Si 原子; (c) 替代图 1(b) Al13 位置的 Si 原子; (d) 掺杂后图 1(b) Al14 原子层的 N 原子; (e) 掺杂后图 1(b) Ga8 原子层的 N 原子; (f) 掺杂后图 1(b) Al13 原子层的 N 原子
 Fig. 7. (color online) PDOS for Si-substitution of zb-GaN/AlN SL: Si substitute for Al14 (a), Ga8 (b), Al13 (c), of Fig. 1 (a); Si substitute for Al14 (d), Ga8 (e), Al13 (f) of Fig. 1. (b).

从掺杂原子种类来看, 掺杂不同原子的掺杂体系会产生不同的晶体局域场, 即使是掺入同一种相结构的超晶格体系, 也会产生不同的影响. 其中, Mg 原子掺杂使得纤锌矿和闪锌矿体系中的价带、导带均向左偏移, 价带穿过费米能级, 体系显示 p 型半导体性质. Si 原子掺杂使得纤锌矿和闪锌矿体系中的价带、导带均向右偏移, 导带穿过费米能级, 体系显示 n 型半导体性质.

Mg 掺杂体系, 费米能级进入价带顶, 形成简并态, Mg 掺杂使得超晶格价带顶附近出现了多余的空穴载流子, 从态密度图(图 4 和图 5)中可以看出, 位于价带顶和费米能级附近的电子态主要是由 Mg 的 3p 和临近的 N 的 2p 态电子轨道杂化形成的. 同理, Si 掺杂体系, 费米能级进入导带底, 形成简并态, Si 掺杂使得超晶格导带底附近存在电子载流子, 位于导带底和费米能级的电子态主要是由 Si

的3p和临近的N的2p态电子轨道杂化形成的. 掺杂使得临近原子的态密度变得弥散, 向低能方向展开. 而且, 从图3与图4—图7比较可以看出, 掺杂后电子密度尖峰较多, 电子局域性增强. 对于闪锌矿来说, 掺杂引起的电子局域化明显, 原子间束缚力增强. 这也是为什么闪锌矿的掺杂体系总体都比纤锌矿掺杂体系的形成能要低的物理根源.

综上, 从图4—7中可以看出, 相比于未掺杂的超晶格体系, 掺杂原子的掺入使得整个体系的密度增大, 引起带隙中杂质能级的变化, 而在Mg掺杂体系中, Mg的掺杂降低了受主能级, 提高了施主能级, 使得价带态密度弥散, 并向高能展开, 从而可以有效地提高受主的掺杂浓度, 实现整个超晶格体系的p型化. 可以看出闪锌矿结构的超晶格体系上价带展宽更加明显, 其系统更加稳定. 而Si掺杂的原理类似.

从以上电子密度和形成能的分析可以看出, Mg实现p型及Si实现n型的超晶格体系的高浓度掺杂, 为实验上掺杂实现超晶格p型及n型结构提供了理论支持.

4 结 论

本文采用密度泛函理论的第一性原理平面波赝势计算Mg和Si分别掺杂于闪锌矿和纤锌矿结构的GaN/AlN超晶格体系, 分析掺杂后体系的结构稳定性和电子性质变化. 结果发现: Mg和Si掺杂均在闪锌矿超晶格中容易实现且掺杂位置一般位于势阱区, 很好地解释了实验结果^[34]. 尤其对于Mg掺杂于闪锌矿结构的势阱区时, 体系缺陷可自发形成. 这为当前实验上在纤锌矿结构难以实现p型掺杂提供一种新的技术思路, 可通过调控相结构实现其p型掺杂.

对态密度的进一步分析可知, 相比于理想结构, 掺杂使得体系的带隙减小, 尤其对于闪锌矿结构带隙减小明显. 并且发现掺杂后的体系仍然为第一类半导体, 在带隙处都产生杂质带, Mg掺杂体系表现p型半导体, Si掺杂体系表现n型半导体.

参考文献

- [1] Yu C H, Luo Q Z, Luo X D, Liu P S 2013 *The Scientific World Journal* **2013** 931980
- [2] Simon J, Cao Y, Jena D 2010 *Phys. Solid C* **7** 2386
- [3] Strak P, Kempisty P, Ptasinska M, Krukowski S 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 193706
- [4] Chichibu S F, Uedono A, Onuma T, Haskell B A, Chakraborty A, Koyama T, Fini P T, Keller S, Denbaars S P, Speck J S, Mishra U K, Nakamura S, Yamaguchi S, Kamiyama S, Amano H, Akasaki I, Han J, Sota T 2006 *Nat. Mater.* **5** 810
- [5] Gorczyca I, Suski T, Christensen N E, Svane A 2012 *Cryst. Growth Des.* **12** 3521
- [6] Bayram C 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 043107
- [7] Guillot F, Bellet A E, Monroy E, Tchernycheva M, Nevou L, Doyennette L, Julien F H, Dang L S, Remmele T, Albrecht M, Shibata T, Tanaka M 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 044326
- [8] Kröger R, Kruse C, Roder C, Hommel D, Rosenauer A 2006 *Phys. Solid. B* **243** 1533
- [9] Veis M, Hagihara K, Nakagawa S, Inoue Y, Ishida A 2008 *Phys. Stat. Solid C* **5** 1547
- [10] Landré O, Camacho D, Bougerol C, Niquet Y M, Favre N V, Renaud G, Renevier H, Daudin B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 153306
- [11] Schubert E F, Ploog K, Dämbkes H, Heime K 1984 *Appl. Phys. A* **33** 63
- [12] Caroen G, Justo J F, Machado W V M, Assali L V C 2012 *Diam. Relat. Mater.* **27** 64
- [13] Zhuo X L, Ni J C, Li J C, Lin W, Cai D J, Li S P, Kang J Y 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 124305
- [14] Hertkorn J, Brückner P, Gao C, Scholz F, Chuvilin A, Kaiser U, Wurstbauer U, Wegscheider W 2008 *Phys. Stat. Solid C* **5** 1950
- [15] Edmunds C, Tang L, Shao J, Li D, Cervantes M, Gardner G, Zakharov D N, Manfra M J, Malis O 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 102104
- [16] Zhang W, Xue J S, Zhou X W, Zhang Y, Liu Z Y, Zhang J C, Hao Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 077103
- [17] Liu N Y, Liu L, Wang L, Yang W, Li D, Li L, Cao W Y, Lu C M, Wan C H, Chen W H, Hu X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 17806
- [18] Liu Z, Wang X L, Wang J X, Hu G X, Guo L C, Li J M 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 1467
- [19] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [20] Perdew J P, Vosko S H 1975 *Phys. Stat. Solid B* **23** K47
- [21] Hannahs T S, Brooks S, Kang W 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1988
- [22] Kresse G 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1396
- [24] Stampfl C, van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1975 *Phys. Rev. B* **13** 792
- [26] Caro M A, Schulz S, O' Reilly E P 2013 *Phys. Rev. B* **88** 5647
- [27] Cui X Y, Delley B, Stampfl C 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 103701
- [28] Zoroddu A, Bernardini F, Ruggerone P, Fiorentini V 2001 *Phys. Rev. B* **64** 045208
- [29] Kim K, Lambrecht W R L, Segall B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 16310
- [30] Vurgaftman I, Meyer J R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3675

- [31] Thompson M P, Auner G W, Zheleva T S, Jones K A, Simko S J, Hilfiker J N 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3331
- [32] van de Walle C G, Chris G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [33] Gorczyca I, Christensen N E, Svane A 2012 *Phys. Rev. B* **66** 3521
- [34] Caro M A, Schulz S, O' Reilly E P 2013 *Phys. Rev. B* **86** 214103

First-principles calculation of doped GaN/AlN superlattices*

Rao Xue¹⁾ Wang Ru-Zhi^{1)†} Cao Jue-Xian²⁾ Yan Hui¹⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (Department of Physics and Institute for Nanophysics and Rare-earth Luminescence, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 16 October 2014; revised manuscript received 23 December 2014)

Abstract

First-principles calculation is a quite powerful tool for explaining experimental phenomena and predicting the properties of new materials. Based on the first-principles calculation within the density functional theory, the energetic stabilities and electronic properties of Mg and Si doped GaN/AlN superlattices with wurtzite and zinc-blende structures are investigated. The results show that there is no variation in formation energy if the doping position is changed when the impurities are doped in the well (GaN) region, and the same situation also happens in the barriers (AlN) region. Thus it is equivalent for dopants to replace Ga atoms in the cation site of wells or Al atoms in the cation site of barriers. However, the formation energies of these dopants in the well region and the barrier region are different. Compared with the formation energy in the barrier region, it is much lower in the well region. That is to say, the impurities in the cation site (Mg_{Ga} , Mg_{Al} , Si_{Ga} and Si_{Al}) present lower formation energies in the wells of GaN/AlN SLs with wurtzite and zinc-blende structures. In addition, the impurities in zinc-blende GaN/AlN superlattices present lower formation energy than in the wurtzite structure. The negative formation energy illustrates that the defects are spontaneously formed if Mg-atom is mixed into the wells of the zinc-blende structure. Therefore, in experiment, for the zinc-blende superlattice structure, preparing p-type semiconductor needs less energy than preparing n-type semiconductor. And for the wurtzite superlattice structure, preparing p-type semiconductor needs the same energy as preparing n-type semiconductor. Furthermore, the relationships between the distribution of the electronic states and their structures are analyzed. It is found that the different kinds of dopants lead to different band bendings, owing to the modified polarization fields. The spatial distributions of electrons and holes, plotted by the partial charge densities, reveal that electrons and holes experience redistributions by Si or Mg dopants in different phases. The band gap of doped GaN/AlN superlattice decreases and the projected density of states also accounts for the change of defect formation energy. The calculated results provide a new reference for the fabrication of modulation-doping GaN/AlN SL under desired control, which could be considered to control phase.

Keywords: GaN/AlN superlattice, the first principle, Si and Mg dopants, the density of states (DOS)

PACS: 73.21.Cd, 71.15.Mb, 73.20.Hb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.64.107303

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274029, 51472010), the Importation and Development of High-Caliber Talents Project of Beijing Municipal Institutions, China (Grant No. CIT&TCD201204037), the Jing-Hua Talents Project of Beijing University of Technology, China (Grant No. 2014-JH-L07) and the Foundation on the Creative Research Team Construction Promotion Project of Beijing Municipal Institution, China (Grant No. IDHT20140506).

† Corresponding author. E-mail: wrz@bjut.edu.cn