

文章编号: 1000-7032(2009)06-0802-05

Si 掺杂 AlN 的电子结构和光吸收

程 伟, 侯芹英, 苏希玉*, 支晓芬, 司盼盼

(曲阜师范大学 物理工程学院, 山东 曲阜 273165)

摘要: 基于密度泛函理论第一性原理的平面波超软赝势法, 研究了 Si 掺杂纤锌矿 AlN 的电子结构和光吸收性质。结果表明: 杂质能级位于导带底附近, 与 Al 3p 能级复合形成导带底, 使系统发生 Mott 相变; Si 掺杂后在 2.02 eV 附近出现新的吸收峰, 从而改善系统在可见光区的吸收特性。

关键词: AlN; Si 掺杂; 电子结构; 光吸收

中图分类号: O472.2; O481.1

PACS: 7120.Nr; 7866.Fd

PACC: 7125; 7865K

文献标识码: A

1 引言

AlN 是一种新型的 III-V 族直接带隙 ($E_g = 6.2$ eV) 化合物, 在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构。AlN 具有很多独特的物理性质, 如宽的禁带宽度、高的热导率、大的电阻率、低的介电常量、高的机械强度以及与硅相近的热膨胀系数等, 被认为是实用的微电子器件、蓝绿发光器件及电子器件中理想的基底材料^[1,2]。AlN 是一种很有发展前景的新型光电子材料, 它与 GaN、InN 组成的三元系材料的禁带宽度从 1.9 ~ 6.2 eV 之间可调, 可用于从黄光到紫外光的发光器件和探测器件中^[3]。研究表明: 掺杂可以更好地改善 AlN 系统的物理性能, Mn 掺杂可以使光学带隙减小^[4], Mg-O 共掺可以实现高浓度的 p 型转变^[5]。由此, AlN 的掺杂问题已成为近年来研究的一个热点。在 AlN 中掺杂 Si 元素, 可以得到较理想的 n 型 AlN 薄膜材料^[6], 明显提高 AlN 薄膜的电导率, 改善薄膜的导电性质^[7-10], 而掺 Si 后系统的光吸收的理论研究还未见报道。本文中, 我们用第一性原理方法研究了 Si 掺杂 AlN 系统的电子结构和光吸收。结果表明: 杂质能级位于导带底附近, 与 Al 3p 能级复合形成导带底, 费米能级插在导带中间, 使系统发生莫特相变, 由半导体变为金属; 掺杂后在 2.02 eV 附近出现新的吸收峰, 吸收系数的数量级达 10^5 cm^{-1} , 从而可以有效地改

善系统在可见光区的吸收特性。

2 模型和计算方法

理想 AlN 为六方纤锌矿结构, 属于 $P6_3/mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v}^4 , 晶格常数 $a = b = 0.3112$ nm, $c = 0.492$ nm^[11], $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。我们的计算基于 $2 \times 3 \times 2$ 的超晶胞, 如图 1 所示, 其中 Si 取代一个 Al。从图中可以看出, AlN 中的配位体是一个三角锥, 它的棱长小于底面边长, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长, 因此晶体中 N^{3-} 配位多面体为 $Al-N_4$ 四面体, Al^{3+} 的配位情况与 N^{3-} 的配位情况相似。

我们的计算采用密度泛函理论的广义梯度近似修正方法^[12,13]。在计算中, 采用超软赝势^[14,15]来描述价电子与离子实之间的相互作用, 计算中

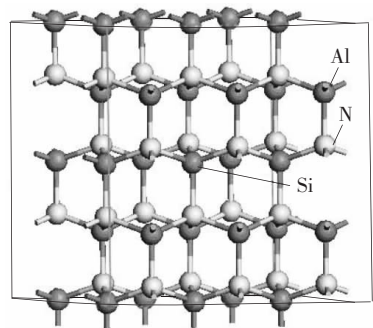


图 1 Si 掺杂 AlN 超晶胞模型图

Fig. 1 AlN supercell with Si-doping

收稿日期: 2009-01-19; 修订日期: 2009-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(10775088); 山东省理论物理重点学科资助项目

作者简介: 程伟(1982-), 女, 山东蓬莱人, 主要从事半导体性质的第一性原理计算的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: xiyusu@sina.com, Tel: (0537)4456097-415

涉及到 Al 3s²p¹、N 2s²p³、Si 3s²p² 电子。在倒易 *k* 空间中,电子采用非自旋极化处理,平面波截断能 E_{cut} 取为 350 eV,交换相干函数用 GGA-PBE 进行处理^[16],布里渊区 K 点选择为 5 × 3 × 3,自洽精度为 5.0 × 10⁻⁷ eV/atom。

3 结果与讨论

我们首先计算了纯净 AlN 原胞的介电函数,图 2 是介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 随能量的变化关系,我们的结果与文献[17]符合,由此我们相信,我们的计算方法是合理的。

对于掺杂情况,我们基于 2 × 3 × 2 超晶胞进行计算。几何优化的结果示于表 1。可以看出,优化后的晶格参数与实验值^[18]非常接近,这也表明我们的计算方法是合理的。掺杂后晶格发生了畸变,晶格收缩,原因在于, Si⁴⁺ 离子半径小于 Al³⁺ 离子半径;掺杂改变了原子间的相互作用力,使原子间的键长发生了变化,即 Si—N 键的平均键长小于 Al—N 键的平均键长。

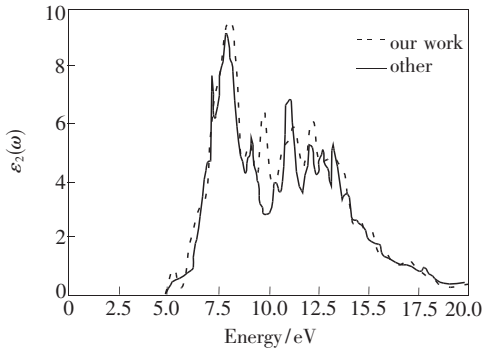


图2 纯净 AlN 原胞的介电函数虚部

Fig. 2 Imaginary part of dielectric function of pure primitive AlN

表 1 优化结果与实验数据的比较

Table 1 Optimized structural parameters compared to experimental data

	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c</i> / <i>a</i>	<i>V</i> ₀ /nm ³
AlN	0.308	0.494	1.604	0.040 311
	(0.311)	(0.498)	(1.601)	(0.041 714)
AlN: Si	0.307	0.493	1.606	0.040 303

注:括号内的数值为实验值

3.1 能带结构和态密度

图 3、4 和 5 分别给出了纯 AlN 和 Si 掺杂 AlN 系统的能带结构和态密度。未掺杂时,AlN 的导带底和价带顶同在 G 点,是典型的直接带隙半导体。

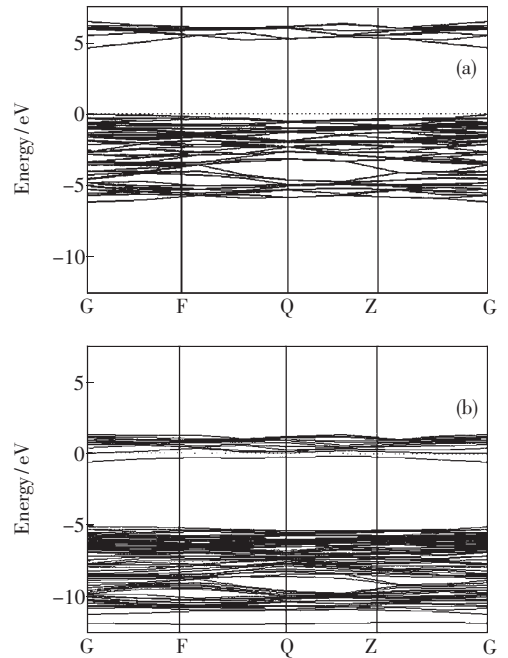


图 3 (a) 纯 AlN 的能带结构; (b) Si 掺杂 AlN 的能带结构

Fig. 3 (a) Band structure of pure AlN; (b) Band structure of Si-doped AlN.

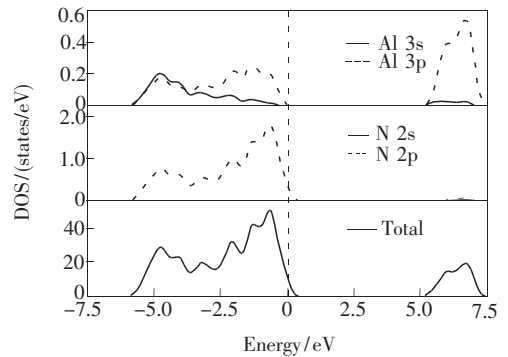


图 4 纯 AlN 的态密度

Fig. 4 DOS of pure AlN

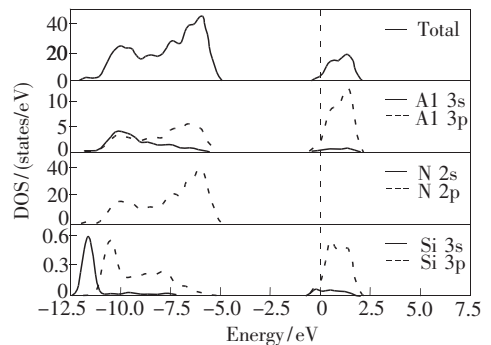


图 5 Si 掺杂 AlN 系统的态密度

Fig. 5 DOS of Si-doped AlN

体。价带主要来源于 N 2p 态的贡献,少部分来源于 Al 3s、3p 态的贡献,导带则主要来源于 Al 3p 态的贡献。带隙为 4.67 eV,与其他人的理论结果一致^[19],小于实验值 6.2 eV,可用剪刀近似来修正。Si 掺杂后费米能级插在导带中间^[20],这表明发生了 Mott 相变,由半导体转化成了金属。对于光电器件来说,莫特相变的发生可以使系统的电导率增大,提高系统的导电能力。掺杂后系统在价带底部 -11.8 eV 附近产生了新能级,主要由 Si 2s 态贡献,与 N 2p 和 Al 3s、3p 能级杂化后形成价带底。重要的是, Si 掺杂后使系统在导带底部产生了浅施主能级^[7],与 Al 3p 能级复合形成导带底。处于杂质能级的电子只需吸收较小能量的光子便可跃迁到导带中;价带中的电子先跃迁到杂质能级,再吸收能量较小的光子便可再次跃迁到导带。

3.2 光吸收特性

为消除计算方法本身带来的系统误差,带隙需作剪刀近似,修正后的带隙取纯 AlN 系统的实验结果 6.2 eV。图 6、图 7 分别给出了掺杂前后系统的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 和吸收系数与能量的关系。从图 6 可以看出,纯 AlN 介电函数虚部有三个比较明显的峰,按能量从低到高分别位于 8.83, 11.46, 13.24 eV 处,第一个峰最高,对应于直接跃迁阈,与价带顶到导带底跃迁有关,主要是由价带 N 2p 态与导带 Al 3p 态间的跃迁电子产生。Si 掺杂后,6 eV 以上能区介电函数几乎没有变化,在 2.02 eV 附近产生了新的峰值,这是由施主能级和导带底部能级的跃迁产生的。吸收谱的峰值位置与 $\varepsilon_2(\omega)$ 的峰值位置基本对应,这是因为它们都是电子在电磁波扰动下带间跃迁的宏观表现,但各个峰位存在一定的偏差,这种偏差存在的一个原因是电子跃迁吸收能量应考虑电子跃迁过程中发生的弛豫效应,而不是简单的两个能级差^[21]。从系统的能带结构可以看出,可发生许多直接的或间接的能级跃迁,它们对同一峰值都有贡献,而不是由某一单一的跃迁产生的^[22]。对于吸收谱,我们仅考虑晶体的本征吸收,忽略了对吸

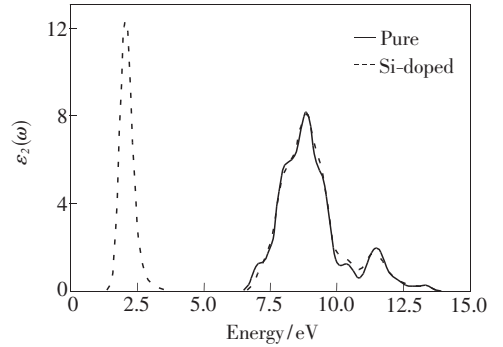


图 6 纯 AlN、Si 掺杂 AlN 系统的介电函数虚部
Fig. 6 Imaginary part of dielectric function of pure and Si-doped AlN

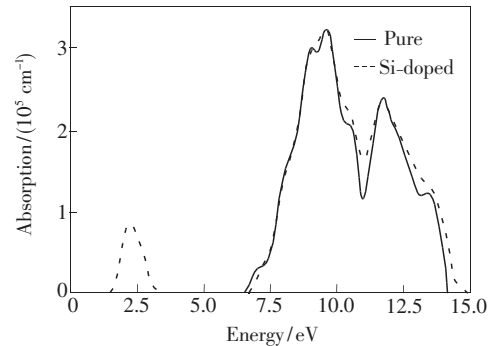


图 7 纯 AlN、Si 掺杂 AlN 系统的吸收谱
Fig. 7 Absorption spectrum of pure and Si-doped AlN

收影响较小的激子吸收^[23]。从图中可以看出,吸收系数主要集中在 15 eV 能量以下。Si 掺杂后,在 2.02 eV 附近产生了新的峰值,数量级达 10^5 cm^{-1} ,吸收峰分布在 1.5 ~ 3.5 eV 之间,已由光电导率 $\sigma(\omega)$ 实验^[24]证实。

4 结 论

采用第一性原理研究了 Si 掺杂纤锌矿 AlN 的电子结构和光吸收。结果表明:掺杂能级位于导带底附近,与 Al 3p 能级复合形成导带底,费米能级插在导带中间,使系统发生莫特相变,由半导体变为金属;掺杂后在 2.02 eV 附近出现新的吸收峰,吸收系数的数量级达 10^5 cm^{-1} ,从而可以改善系统在可见光区的吸收特性。

参 考 文 献:

- [1] Zhou Xurong, Qin Zhixin, Lu Lin, *et al.* The influence of GaN/Al_xGa_{1-x}N superlattice(SLs) interlayer(IL) on the strain and threading dislocations(TDs) density of Al_xGa_{1-x}N grown on GaN/sapphire [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报),

- 2008, **29**(4):701-706 (in Chinese).
- [2] Hu Jiahui, Zhu Junshan, Feng Yuchun, *et al.* GaN growth on Si(111) by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **25**(4):517-520 (in Chinese).
- [3] Kawashima T, Yoshikawa H, Adachi S, *et al.* Optical properties of hexagonal GaN [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(7):3528-3535.
- [4] Song Young-Yeal, Quang Pham Hong, Pham Van-Thai, *et al.* Change of optical band gap and magnetization with Mn concentration in Mn-doped AlN films [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **290-291**:1375-1378.
- [5] Wu R Q, Shen L, Yang M, *et al.* Enhancing hole concentration in AlN by Mg: O codoping: Ab initio study [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(7):073203-1-4.
- [6] Liu Qijia, Zhang Rong, Xie Zili, *et al.* Study on the processing of buffer and epilayer during the two-step growth of AlN [J]. *Science in China, E: Technological Science* (中国科学 E: 技术科学), 2008, **38**(7):1080-1084 (in Chinese).
- [7] Taniyasu Y, Kasu M, Kobayashi N. Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(7):1255-1257.
- [8] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. Electrical conduction properties of n-type Si-doped AlN with high electron mobility [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(20):4672-4674.
- [9] Nakarmi M L, Kim K H, Zhu K, *et al.* Transport properties of highly conductive n-type Al-rich $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17):3769-3771.
- [10] Ive T, Brandt O, Kostial H, *et al.* Controlled n-type doping of AlN: Si films grown on 6H-SiC (0001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(2):024106-1-3.
- [11] Yim W M, Stofko E J, Zanzucchi P J, *et al.* Epitaxially grown AlN and its optical band gap [J]. *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**(1):292-296.
- [12] Payne M C, Teter M P, Allan D C, *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculation: molecular dynamics and conjugate gradients [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, **64**(4):1045-1097.
- [13] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(23):13244-13249.
- [14] Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CAETEP code [J]. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2002, **14**:2717-2744.
- [15] Vanderbilt D. Soft selfconsistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(11):7892-7895.
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18):3865-3868.
- [17] Christensen N E, Gorczyca I. Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(7):4397-4415.
- [18] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN, and InN: A review [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1991, **10**(4):1237-1266.
- [19] Zhang Limin, Fan Guanghan, Ding Shaofeng. First-principles calculation of AlN electronic structure by doping with Mg and Zn [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2007, **23**(10):1498-1502 (in Chinese).
- [20] Li Zhiyang, Zhou Changjie, Lin Wei, *et al.* Influence of intercalated Li on electronic structures and optical properties of V_2O_5 [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):1-6 (in English).
- [21] Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO_2 [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2008, **28**(7):1347-1352 (in Chinese).
- [22] Yu H L, Yang G W, Xiao Y, *et al.* Band structure and optical properties of single-bonded cubic nitrogen: A first-principle study [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **419**(4-6):450-453.
- [23] Persson C, Ahujia R, Ferreira A, *et al.* First-principle calculations of optical properties of wurtzite AlN and GaN [J]. *J. Crystal Growth*, 2001, **231**:407-414.
- [24] Zeisel R, Bayerl M W, Goennenwein S T B, *et al.* DX-behavior of Si in AlN [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(24):R16283-R16286.

Electronic Structure and Optical Absorption of Si-doped AlN System

CHENG Wei, HOU Qin-ying, SU Xi-yu, ZHI Xiao-fen, SI Pan-pan

(College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: Using the first-principles ultra-soft pseudo-potential approach of the plane wave based upon the density function theory, we studied the electronic structure and optical absorption of the Si-doped wurtzite AlN system. The obtained results showed that the impurity energy levels are located near the bottom of the conduction band of the host AlN, together with the Al 3p levels make the complex conduction band bottom, and a Mott phase transition takes place. With Si doping, a new absorption peak appears at about 2.02 eV, and thus the absorption property in the visible light range can be improved.

Key words: AlN; Si doping; electronic structure; optical absorption

CLC number: O472.2; O481.1

PACS: 7120.Nr; 7866.Fd

PACC: 7125; 7865K

Document code: A

Received date: 2009-01-19

《中国光学与应用光学》征稿启事

经国家新闻出版总署批准,《中国光学与应用光学》于 2008 年 10 月创刊,该刊为国家级正式出版物,双月刊,A4 开本,国内外公开发行,刊号:ISSN 1674-2915/CN22-1389/O4。

《中国光学与应用光学》报道如下内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

《中国光学与应用光学》诚征学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。根据期刊定位,编辑部将优先发表内容新颖、可读性强的综述性论文和用英文发表的学术性论文。

《中国光学与应用光学》热忱欢迎广大读者、作者关心和支持本刊的发展,并积极订阅、踊跃赐稿,来稿请发送到 gxyygx2007@126.com。

编辑部地址:吉林省长春市东南湖大路 3888 号 邮编:130033

电邮:gxyygx2007@126.com

电话:0431-86176852,0431-84627061

传真:0431-84695881