

Si掺杂对缺陷诱导的 GaN 磁性的影响

张蕾¹, 邢怀中^{1*}, 黄燕^{2*}, 张会媛¹, 王基庆³

(1. 东华大学应用物理系, 上海 201620;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 国家红外物理室, 上海 200083;

3. 华东师范大学电子工程系, 上海 200241)

摘要:利用第一性原理局域密度自旋近似方法,研究了缺陷诱导的 GaN 的内禀磁性以及 Si 掺杂对缺陷 GaN 磁性的影响. 研究发现缺陷诱导 GaN 的内禀磁矩为 $3\mu_B$, Si 掺杂后缺陷诱导的 GaN 磁矩发生淬灭为 $2\mu_B$. 随 Si 含量的增加磁矩进一步减少. 该理论结果对实验有指导意义.

关键词: GaN:Si; 第一性原理; 磁性

中图分类号: O469 **文献标识码:** A

The effect of Si co-doping on defect-induced intrinsic magnetism in GaN

ZHANG Lei¹, XING Huai-Zhong^{1*}, HUANG Yan^{2*}, ZHANG Hui-Yuan¹, WANG Ji-Qing³

(1. Department of the Applied Physics, Donghua University, Shanghai 201620;

2. National Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute for Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083;

3. Department of Electronic Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241)

Abstract: Using the first principle method within the local spin density approximation, both the magnetism of defect induced in GaN and the effect of Si co-doping on the magnetism in GaN with defect were investigated. It was found that defect-induced intrinsic magnetic moment of GaN is $3\mu_B$, while the magnetic moment is quenched to $2\mu_B$ in Si-co-doping GaN:Si. The magnetic moment decreases with the increase of the concentration of Si. The result is very helpful for experiments.

Key words: GaN:Si; the first principle; magnetism

PACS: 75.10.-b, 75.50.Pp, 71.15.Mb, 71.55.-i

引言

随着自旋电子学应用的发展,宽带隙 III-V 族稀磁半导体(DMS)的研究,已成为磁性半导体材料领域研究的热门课题之一. 半导体材料中利用的是电子电荷,磁性材料中利用的是电子自旋,磁性半导体材料中利用的是两者的结合,相应的器件(常称为自旋电子学器件)具有超低功耗、高速存档、集成度高和非易失性等优点已成为共识^[1-3]. 1978年 DMS 被提出出来后,传统的观点认为它的磁性是由掺杂的磁性离子与半导体中导电载流子(carriers)自旋电子的自旋交换作用以及磁性离子间的自旋交换作用

引起的,如 ZnO、TiO₂、SnO₂、In₂O₃ 和 HfO₂ 等氧化物半导体经过 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 等过渡金属的磁性离子掺杂后,半导体体系呈现出铁磁性^[4]. 载流子的存在是 DMS 中过渡金属原子有序化形成铁磁态的本征性条件. 稀磁半导体中局域磁动量的产生及其耦合与其中含有 3d 或 4f 元素有关. 因为 3d 和 4f 电子态的强局域化和高简并度性质可以引起体系中电子自旋极化产生局域磁动量,这些局域磁动量之间的耦合导致体系的铁磁序. 然而,越来越多的实验和理论发现:许多不含过渡金属离子半导体材料体系也显示室温铁磁性. 一些非金属元素掺杂的金属氧化物半导体,如 N-ZnO, C-ZnO, C-TiO₂^[5-8], 也

收稿日期:2010-08-30,修回日期:2010-11-14

Received date: 2010-08-30, revised date: 2010-11-14

基金项目:国家自然科学基金项目(61006091,60876067,60990312);973项目(2007CB92400)

作者简介:张蕾(1983-),女,黑龙江哈尔滨人,东华大学硕士研究生,主要从事第一性原理材料计算工作.

* 通讯作者:E-mail: xinghz@dhu.edu.cn; yhuang@mail.sitp.ac.cn.

展现出室温铁磁性现象. 这些新现象的发现, 打破了人们对传统磁性半导体的磁性作用机理的认识, 为稀磁半导体材料的研究开辟了新的途径.

事实上, 最近研究也发现了由局域 sp 电子自旋分裂及其相互作用而产生的局域磁矩^[9], 另外如一些碳材料由于缺陷的存在显示出铁磁性^[10~12]. 尽管在这些领域进行了一些研究, 但在纤锌矿 GaN 和 GaN:Si 缺陷诱导的内禀磁性方面的研究至今报道甚少. 本文利用第一性原理研究了氮化镓纤锌矿结构中由于 Ga 空位诱导的磁矩, 以及 Si 掺杂后氮化镓体系的磁性.

1 基本理论及结构模型

在处理电子动能对密度的泛函时, Kohn-Sham 将相互作用项归入到交换关联势 $E_{xc}[\rho(r)]$ 中, 使复杂的多电子问题简化为单电子问题^[13~15], 因此多电子体系可以用单电子 Kohn-Sham 方程来描述. 实际计算中常用 Kohn 和 Sham 提出的交换关联泛函局域密度近似. 其基本想法是利用均匀电子气密度函数 $\rho(r)$ 来得到非均匀电子气的交换关联泛函. 对于非自旋化系统, 只要设置 $\rho(r) \uparrow = \rho(r) \downarrow = \rho(r)/2$. 当考虑自旋时, 总的电荷密度 $\rho(r)$ 和分数自旋极化的形式可以写成 $\zeta(r) = \frac{\rho(r) \uparrow - \rho(r) \downarrow}{\rho(r)}$, 局域自旋密度近似 (LSDA) 的能量泛函可以写成:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] \quad (1)$$

LSDA 这种方法可以成功的应用在自旋磁矩的计算上^[9].

本文利用 MS 软件包中的 CASTEP 模块, 采用 LSDA 交换关联势近似, 截断能量为 295eV, 自恰精度均小于 10^{-6} . 选取 $2 \times 2 \times 2$ 纤锌矿 GaN 超晶胞, 原胞内包含 32 个原子. 为确保结构完整性和结果的普适性, 尽量使 Si 掺杂在原胞中心位置, Ga 原子空位选择与 Si 相对远的位置.

2 计算结果及讨论

本文讨论的是氮化镓纤锌矿结构, 氮化镓为宽禁带直接禁带半导体, 最小能带间隙在 G 点, 能带间隙为 3.39eV. 在固体物理学中纤锌矿结构为两套六方密堆积结构沿 C 轴方向平移 $5/8C$ 套构而成的, 其原胞的选取为: 原胞内有 2 个 Ga 和 2 个 N. Ga 原子的价电子取 $3d^{10}4s^24p^1$, N 原子的价电子取 $2s^22p^3$, Si 原子的价电子取 $3s^23p^2$.

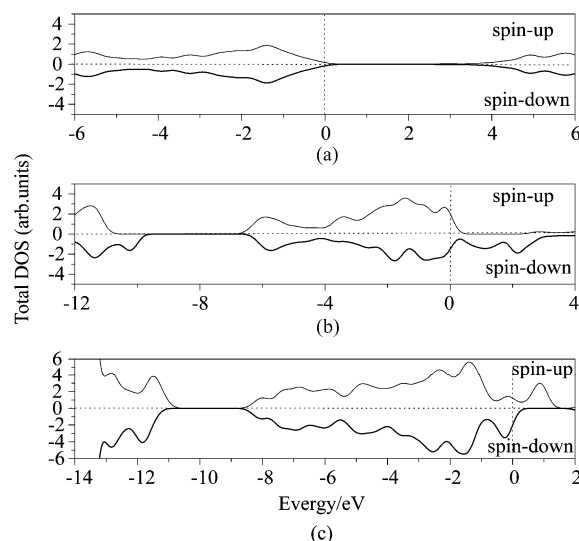


图 1 3 种不同体系自旋分解的总态密度 (a) $\text{Ga}_{16}\text{N}_{16}$ (b) $\text{Ga}_{15}\text{N}_{16}$ (c) $\text{Ga}_{14}\text{N}_{16}:\text{Si}$

Fig. 1 Spin-resolved total DOS of the three Systems (a) $\text{Ga}_{16}\text{N}_{16}$ (b) $\text{Ga}_{15}\text{N}_{16}$ (c) $\text{Ga}_{14}\text{N}_{16}:\text{Si}$

本文分别利用广义梯度近似 (GGA) 和局域自旋密度近似 (LSDA) 两种不同的交换关联势对 Ga 缺陷的纤锌矿 GaN 进行了结构优化, 能带结构与态密度的计算. 结果发现在 GGA-PW91 交换关联势下, Ga 纤锌矿结构 GaN, 因缺陷存在诱导出 $3\mu\text{B}$ 的磁矩; 在 LSDA 交换关联势下, 我们得到了相同的结果. 说明在两种交换关联势下对磁矩的计算是一致的. 我们首先验证了文献 9 中闪锌矿氮化镓因缺陷诱导而产生的磁矩, 进一步计算了纤锌矿 GaN 结构的结果, 磁矩与文献 9 闪锌矿氮化镓结果相同, 这一理论结果对今后的实验会有很大的帮助.

图 1 中分别表述了 $\text{Ga}_{16}\text{N}_{16}$, $\text{Ga}_{15}\text{N}_{16}$ 和 $\text{Ga}_{14}\text{N}_{16}:\text{Si}$ 三种不同体系的自旋分解总态密度, 从图 1(a, b, c) 中我们可以看出, $\text{Ga}_{16}\text{N}_{16}$ 体系在费米面附近没有自旋分裂存在, 体系整体没有磁性; 在 $\text{Ga}_{15}\text{N}_{16}$ 体系中由于 Ga 缺陷的存在使得体系在费米面附近导带处产生不对称的向下自旋分裂; 而由于 Si 掺杂, $\text{Ga}_{14}\text{N}_{16}:\text{Si}$ 体系变为 $\text{Ga}_{14}\text{N}_{16}:\text{Si}$, 在这个体系中其态密度与 $\text{Ga}_{15}\text{N}_{16}$ 的态密度有明显的区别, 在费米面附近导带处不对称的自旋分裂方向变为向上. 3 种体系的自旋分解总态密度有明显的不同.

图 2 为 $\text{Ga}_{14}\text{N}_{16}:\text{Si}$ 体系在 LSDA 交换关联近似下得到的 N, Si, Ga 三种原子的 s, p 分态态密度. 从图 2(a) 可以看出, N 原子 2p 轨道对缺陷诱导 GaN:Si 产生的磁矩起到主要的贡献. N 原子 2p 轨道电子贡献的磁矩为 $2.1\mu\text{B}$, N 原子 2s 轨道对磁矩的贡献

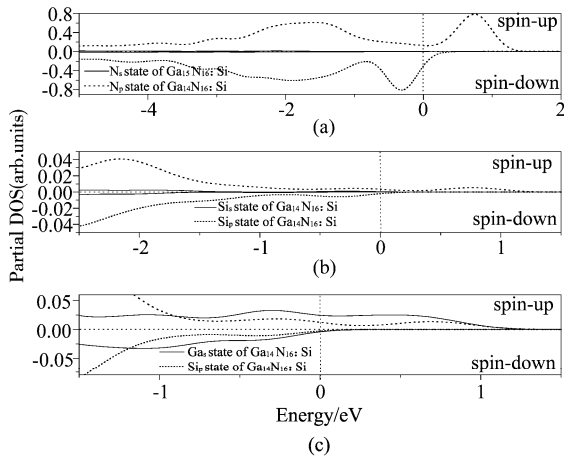


图2 Ga₁₄N₁₆:Si 不同原子的分态态密度 (a) N-s, p 态密度 (b) Si-s, p 态密度 (c) Ga-s, p 态密度
Fig.2 Partial DOS of Ga₁₄N₁₆:Si (a) N-s, p DOS (b) Si-s, p DOS (c) Ga-s, p DOS

仅为 0.08μB;从图 2(b) 中 Si 原子 3s 轨道电子几乎对磁矩没有贡献,而 Si 原子 3p 轨道电子对磁矩的贡献也很小, Si 原子整体对磁矩的贡献也仅为 0.001μB;从图 2(c) 中看出 Ga 原子 4s 轨道电子贡献了 0.08μB 的磁矩, Ga 原子 4p 对体系磁矩的贡献是 -0.2μB,而 Ga 原子的磁矩与 N 原子贡献的磁矩相互抵消一部分,最后体系整体显示出 2μB 的磁矩。

从上文中的分析中可以看出 Si 原子对体系整体的磁矩的影响效果很小,但是由于 Si 原子的掺杂使体系的磁矩减少,这是因为 Si 原子掺杂后提供一个价电子与缺陷体系的一个空穴发生补偿的原因。

图 3 分别给出了两种体系 N 原子 s 和 p 轨道的态密度. 从图 3(a) 可以看出 Si 原子对 N-s 轨道有较

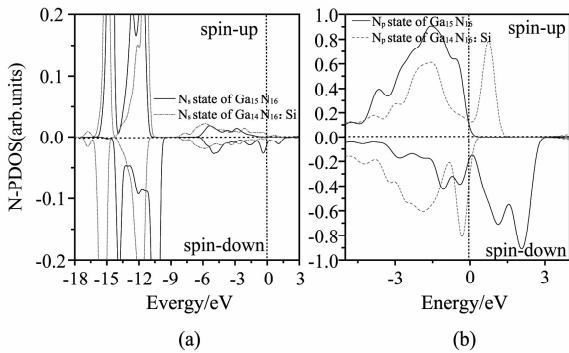


图3 Ga₁₅N₁₆ 和 Ga₁₄N₁₆:Si 体系中 N 原子的分态态密度 (a) s 态态密度 (b) p 态态密度
Fig.3 N-PDOS of Ga₁₅N₁₆ and Ga₁₄N₁₆:Si (a) s PDOS (b) p PDOS

小的影响,尤其是在费米能级附近更是几乎没有影响;从图 3(b) 中我们发现由于 Si 的掺杂 N-p 轨道的电子自旋方向发生了改变,而且自旋电子的磁矩在费米能级附近也发生了明显变化. 在 Ga₁₅N₁₆ 体系中, N 原子 2p 轨道电子为体系贡献了 3.2μB 的磁矩,而体系中 Si 掺杂后,使得 N 原子 p 轨道的电子自旋在费米面附近发生了变化,从无掺杂体系中的费米能级左侧电子自旋向上,右侧电子自旋向下的方向,变为左侧电子自旋向下,而右侧电子自旋向上,并且自旋电子态密度峰面积变小,但 N 原子的 2p 轨道电子仍然对体系磁矩的贡献最大. 体系中缺陷是由 Ga 原子的空位而造成的, Ga 原子最外层电子有 3 个电子,因 Ga 原子的缺失,使得 N 原子在空位处不能成键,形成 3 个空穴,因此对整体产生了 3μB 的磁矩. 而在体系中掺杂的 Si 原子最外层电子数为 4, Si 原子与 N 原子成键后,存在一个非键单电子, Ga 原子的缺失体系有 3 空穴,所以 Si 原子多出来的一个电子将与上述 3 个空穴进行补偿,最后使体系磁矩变为 2μB. Si 原子对空位缺少的电子数起到的补偿的作用. Si 原子越多对空位补偿就越多,最终体系的磁矩就会越小。

3 结论

本文利用密度泛函理论(DFT)框架下的第一性原理平面波赝势方法,采用局域自旋密度近似(LS-DA)研究了纤锌矿结构氮化镓 Ga 空位以及 Si 掺杂后体系的磁性. 结果表明 Ga 空位会诱导 3μB 内禀磁矩, Si 掺杂后对系统的磁矩影响明显,这一结果对实验具有很好的指导意义。

REFERENCES

[1] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, *et al.* Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide[J]. *Science*, 2001, **291**:854.
 [2] Prellier W, Fouchet A, Mercey B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status[J]. *Phys. Conden. Matt.*, 2003, **15**:R1583.
 [3] Berclu M, Rappoport T G, Janko B. Manipulating spin and charge in magnetic semiconductors using superconducting vortices[J]. *Nature*, 2005, **435**:71.
 [4] Wang X F, Chen X S, Dong R B, *et al.* Ferromagnetism in carbon-doped ZnO films from first-principle study [J]. *Phys. Lett. A*, 2009, **373**:3091—3096.
 [5] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, *et al.* Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**(12):7201.
 [6] Ye X J, Zhong W, Xu M H, *et al.* The magnetic property of carbon-doped TiO₂[J]. *Phys. Lett. A*, 2009, **373**:3684.

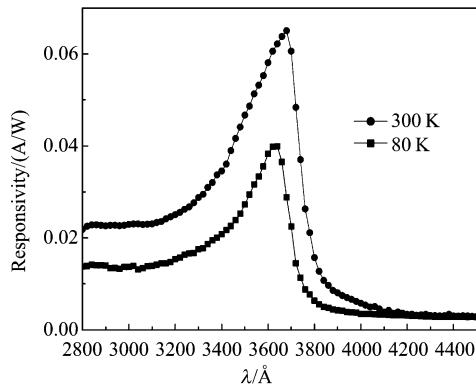


图5 室温及80K,零偏下平面型 GaN p-n 结探测器的响应光谱

Fig. 5 Zero-bias spectral response of planar GaN p-n UV photodiodes measured at room temperature and 80 K

温度的变化也有相应的变化,这些都可能影响材料的响应率.但是哪一项是关键因素或是其它因素引起的,需要进一步的实验以及理论验证.

3 结论

采用 MOCVD 法在蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 衬底上制备的 p-GaN 单晶薄膜材料及通过 SRIM 软件模拟的优化条件、双晶摇摆曲线选择的注入退火条件,利用注入的方法实现了部分 p-GaN 材料改型成 n^+ -GaN. 分别在 p-GaN 和 n^+ -GaN 上制备接触良好的欧姆电极,成功的制备了平面型 GaN p-n 结紫外光电探测器. 测试结果表明:无光照时零偏压下器件的电流密度为 4.7 nA/cm^2 ,制备的紫外探测器在室温下 368 nm 的峰值响应率为 0.065 A/W . 温度降到 80 K 时 360 nm 处的峰值响应率仅为 0.039 A/W ,这一现象由禁带宽度、串联电阻、内建电场等因素引起.

(上接 231 页)

- [7] Shen L, Wu R Q, Pan H, et al. Mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO: First-principle Calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(7):3306.
- [8] Yu C F, Lin T J, Sun S J, et al. Origin of ferromagnetism in nitrogen embedded ZnO: N thin films [J]. *Phys. D*, 2007, **40**:6497—6500.
- [9] Dev P, Xue Y, Zhang P H, et al. Defect-Induced Intrinsic Magnetism in Wide-Gap III Nitrides [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100** (11):7204.
- [10] Makarova T L, Sundqvist B, Hohne R, et al. Magnetic carbon [J]. *Nature*, 2001, **413**(6857):716—718.
- [11] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B, et al. Ferromagnetism of a graphite nodule from the Canyon Diablo

REFERENCES

- [1] Malachowski M J. Impact of energy band-gap grading on responsivity of an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ultraviolet p-n detector [J]. *Solid-State Electronics*, 1998, **42**(6):963—967.
- [2] Parish G, Keller S, Kozodoy P, et al. High-performance (AlGa)N-based solar-blind ultraviolet p-i-n detectors on laterally epitaxially overgrown GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(2):247—249.
- [3] Zhou Y, Ahyi C, Tin C C, et al. Fabrication and device characteristics of Schottky-type bulk GaN-based “visible-blind” ultraviolet photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**:121118.
- [4] Young S J, Ji L W, Chang S J, et al. ZnO-based MIS photodetectors [J]. *Sensors and Actuators A*, 2007, **135** (2):529—533.
- [5] Chen X P, Zhu H L, Cai J F, et al. High performance 4H-SiC-based ultraviolet p-i-n photodetector [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**:024505.
- [6] Eiting C J, Grudowski P A, Dupuis R D, et al. Activation studies of low-dose Si implants in gallium nitride [J]. *Appl. Phys. Lett.*, **73**(26):3875—3877.
- [7] James A, Fellows Y K, Yeo M Y, et al. Electrical and Optical Activation Studies of Si-Implanted GaN [J]. *J. Electron. Mater.*, 1999, **34**(8):1157—1164.
- [8] Sheu J K, Tun C J, Tsai M S, et al. n^+ -GaN formed by Si implantation into p-GaN [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91** (4):1845—1848.
- [9] Irokawa Y, Fujishima O, Kachi T, et al. Electrical activation characteristics of silicon-implanted GaN [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**:083505.
- [10] RAN Jun-Xue, WANG Xiao-Liang, HU Guo-Xin, et al. Study on MOCVD-grown Mg-doped GaN by annealing treatment [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (冉军学, 王晓亮, 胡国新, 等. MOCVD 生长 Mg 掺杂 GaN 的退火研究. *半导体学报*), 2005, **26**(3):494—497.
- [11] YOU Da, TANG Ying-Wen, ZHAO De-Gang, et al. Characteristics of a front-illuminated visible-blind UV photodetector based on GaN p-i-n photodiodes with high quantum efficiency [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (游达, 汤英文, 赵德刚, 等. 高量子效率前照式 GaN 基 p-i-n 结构紫外探测器. *半导体学报*), 2005, **27**(5):896—899.
- meteorite [J]. *Nature*, 2002, **420**:156—159.
- [12] Kusakabe K, Maruyama M. Magnetic nanographite [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(9):2406.
- [13] Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**:689.
- [14] Perdew J P. Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**:6671.
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**:3865.