

# Ga/N 共掺杂对 InSb 电子结构的影响

张会媛, 邢怀中\*, 张蕾  
(东华大学 应用物理系, 上海 201620)

**摘要:**利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势方法,研究了 Ga 和 N 共掺杂闪锌矿 InSb 半导体的电子结构和电子性质.研究发现单独掺杂 Ga 或 N 对 InSb 带隙的影响较小.在共掺杂 Ga/N 的情况下,当 Ga/N 浓度增加时对 InSb 的带隙影响明显.这些理论结果对半导体材料的能带工程提供了一定的参考价值.

**关键词:**电子结构;Ga/N 共掺杂;InSb

**中图分类号:**TN304 **文献标识码:**A

## The effect of Ga/N co-doping on electronic structure of InSb

ZHANG Hui-Yuan, XING Huai-Zhong\*, ZHANG Lei  
(Department of Applied Physics, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The electronic structure and properties of zinc blende InSb co-doped with Ga and N have been investigated by means of the density functional theory based on first-principles pseudo potential calculations. It is found that single species of N or Ga doping has a small effect on the band gap of InSb. With Ga and N co-doped into InSb, its band gap is changed remarkably with the increase of co-doping level of Ga/N.

**Key words:** electronic structure; Ga/N co-doping; InSb

**PACS:** 74.62. Dh

### 引言

InSb 是 III-V 族中带隙最小的半导体材料,在工业中由于其制备简单以及具有一些显著的物理特性,受到人们极大地关注,并被广泛应用于制备霍尔器件、中波段红外滤波器和接收器等.

近些年来,人们开始更为深入地研究当有杂质掺杂时 InSb 的物理特性及掺杂材料可能的应用.在此方面锂嵌入 InSb 形成的锂离子电池取得了重大成功<sup>[1]</sup>.用少量的 N 原子掺杂 III-V 族半导体材料如 GaAs, GaSb, 材料的电子结构发生了明显的变化,其带隙明显减小.并且掺杂后所形成的材料 GaSbN 可用于制造发射波长超过 1.5  $\mu\text{m}$  远程通讯材料<sup>[2]</sup>.而 InSb 的带隙(室温下  $E_g = 0.18 \text{ eV}$ )仅为 GaAs 材料的 1/18,当用低浓度的 N 掺杂时,带隙减小更为显著<sup>[3]</sup>.InSb 的截止波长为 7  $\mu\text{m}$ ,而 N 的掺杂时截止波长的变化为 8 ~ 12  $\mu\text{m}$ ,可用于制造红外

热成像仪等光电设备<sup>[4]</sup>.以上的实验结果主要是从带隙减小方面进行研究,而现有的理论研究对于如何调制 InSb 的带隙报道甚少.鉴于此,本文利用第一性原理的方法对 Ga、N 掺杂闪锌矿结构 InSb 的电子结构进行了系统研究.实验表明单独掺入 N 或 Ga 时,带隙无法打开.并且发现随着 N 含量的增加,可以形成零带隙半导体 InSbN,这对于研究零带隙半导体材料工程提供了一定的参考价值.而共掺杂 Ga 和 N 时,其带隙变化明显.

### 1 基本理论

本文利用 Material Studio 材料模拟软件中的 CASTEP 模块.计算基于密度泛函理论,采用第一性原理赝势法.赝势法是指每个原子的内层核心电子及原子核的库仑作用简化为离子对价电子的赝势作用,由于忽略了核心电子存在,使离子实内部的电子波函数尽可能的平坦,因而,可以用较少的平面波来

收稿日期:2011-09-20,修回日期:2012-02-20

基金项目:国家自然科学基金项目(61006091,11174048)

Foundation item: Supported by National Natural Science Foundation of China(61006091,11174048)

作者简介:张会媛(1987-),陕西西安人,硕士研究生,主要从事第一性原理的计算工作. E-mail:498046440@qq.com.

\* 通讯作者: E-mail: xinghz@dhu.edu.cn.

Received date: 2011-09-20, revised date: 2012-02-20

构造电子波函数. 在 Kohn-Sham 能量泛函形式中, 电子之间的交换关联能是以电子密度的泛函形式给出的. 基于第一性原理总能计算的局域密度近似 (LDA)<sup>[5]</sup> 在处理交换关联势时, 其形式为:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}, \quad (1)$$

其中  $E_{xc}$  为交换关联能,  $\rho(r)$  为电子密度.

(LDA) 近似忽略了电子密度梯度的影响, 计算得到比实验值大得多的键能值<sup>[6]</sup>, 通常表现为晶格常数 (键长) 相对实验值偏小. 而广义梯度近似 (GGA)<sup>[7,8]</sup> 考虑了电子密度的变化, 此时交换关联势为:

$$\begin{aligned} V_{xc} &= \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \\ &= \frac{\partial[\rho(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial \rho(r)} - \nabla \cdot \frac{\partial[\rho(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial \rho(r)}. \end{aligned} \quad (2)$$

相比较, GGA 近似可以给出更加准确的键能值, 并且很容易结合到 LDA 的算法中去, GGA 已经广泛地用于多种基于密度泛函理论的计算软件中.

## 2 计算结果与分析

在固体物理学中闪锌矿结构的 InSb 是由两套面心立方结构沿着对角线方向平移 1/4 对角线长度套构而成的, 其中 In 原子价电子取  $4d^{10}5s^25p^1$ , Sb 原子价电子取  $5s^25p^3$ .

### 2.1 闪锌矿结构 InSb 在不同交换关联势下的总能量及晶格常数

InSb 晶格常数的实验值为 0.646 nm, 本文讨论了 4 种交换关联近似 (LDA, GGA-PBE, GGA-RPBE, GGA-PW91) 下体系平衡时的晶格常数, 原子赝势函数采用超软赝势, 平面波截断能量取 350 eV, 从而使每个原子能量收敛精度为  $5 \times 10^{-6}$  eV. 4 种交换关联势下晶格常数与总能量的关系曲线见图 1. 不同交换关联势下计算得到的晶格常数见表 1.

表 1 不同交换关联势下的平稳晶格常数

Table 1 The stable lattice parameters in the different exchange-correlation potential

	VXC	计算得到的晶格常数/nm	误差
GGA	PW91	0.6521865	0.96%
	RPBE	0.6548783	1.37%
	PBE	0.6514249	0.84%
LDA	CA-PZ	0.6421152	0.60%

从表中可以看出, LDA 计算结果符合得更好. 在 GGA 交换关联近似下计算得到的平衡晶格常数

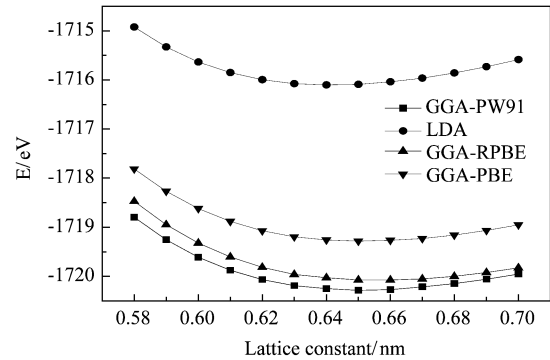


图 1 不同交换关联势下 InSb 晶格常数与总能的关系

Fig. 1 The relationship between lattice constant and the total energy of InSb under different exchange-correlation potential

略高于在 LDA 交换关联近似下的值. 这是因为在体系平衡位置附近晶格常数改变所导致的总能量的改变, 主要来自长程库仑相互作用及交换关联作用的影响 (因交换关联作用对电子密度分布有较大影响), 而在固体中这几项变化都较为平缓. GGA 引入了电子密度梯度对交换关联作用的影响, 这个密度梯度可能高估了电子密度的变化<sup>[9]</sup>, 进而高估了交换关联作用的影响, 而交换关联作用使电子在空间上趋于彼此分离, 就导致了晶格常数略高. LDA 忽略了交换关联作用的非局域性, 所以结果较 GGA 偏低. 两种方法计算结果稍有偏差, 但 LDA 给出了较好近似的晶格常数.

### 2.2 不同掺杂浓度的 InSb 能带结构及态密度分析

#### 2.2.1 InSb 体系的电子结构

经计算得 4 种交换关联近似下能带结构极为相似, 都给出了较好的能带结构. 取价带顶即费米面处为能级零点, 4 种交换关联近似计算得到的 InSb 带隙均在 G 点, 带隙均较小近似为零. 导致零带隙的原因是源于密度函数理论计算方法低估了带隙的大小, 但并不影响带隙和电子结构性质变化趋势的讨论. 以 PW91 交换关联势下的计算结果为例, 对能带结构 (图 2(a)) 和态密度 (图 3(a)) 作分析讨论.

0 ~ (-15 eV) 之间有 9 条曲线, 其中靠近费米面下的 2 条交叉在一起构成价带顶, 在 0 ~ (-4 eV) 之间, 在方向 L-G-X 上能级简并, X-W 方向上这两条能级靠的也很紧. 第 3 条能级曲线在 (-0.3 ~ -6 eV) 之间. 第 4 条在 (-8.5 ~ -10 eV) 之间. 第 5 ~ 7 条在 -14.5 eV 之间. 在费米面以上的导带能级曲线也有类似的结构.

从分态密度 (PDOS) 图 3(a) 可以看出, 价带顶的 2 条能级是由 In 原子的 5p 轨道和 Sb 原子的 5p

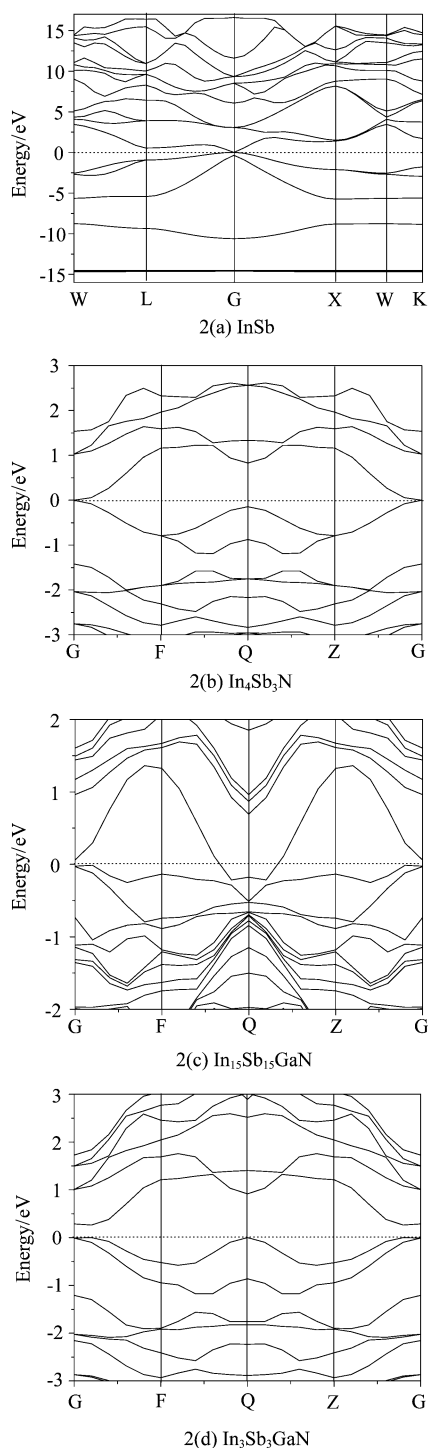


图2 Ga/N 共掺杂 InSb 的能带结构图  
Fig. 2 Band structures of Ga/N co-doped InSb

轨道电子形成的,其中 Sb 原子的 5p 轨道起主要作用. 价带中的第 3 条能级是由 In 原子的 5s 轨道和 Sb 原子的 5p 轨道电子形成的,其中 In 原子的 5s 轨道电子占主导地位. 价带中的第 4 条能级是由 Sb 原子的 5s 轨道电子形成的. 第 5~7 条能级是由 In 原

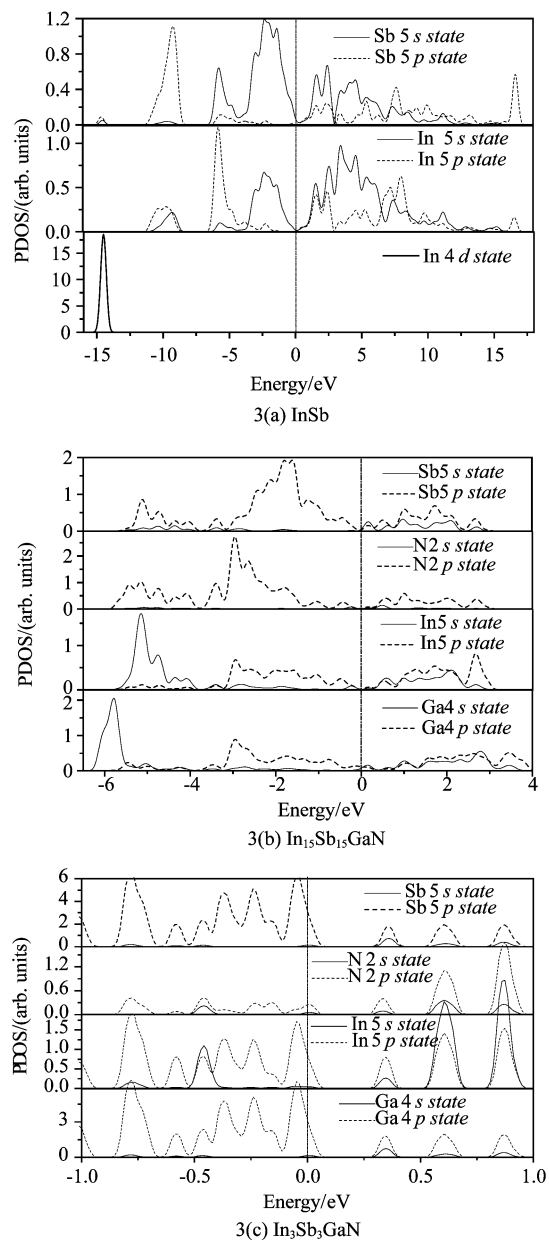


图3 Ga/N 共掺杂 InSb 的分态密度  
Fig. 3 PDOS of Ga/N co-doped InSb

子的 4d 轨道电子形成的. 导带底主要由 In 原子的 5p 轨道、Sb 原子的 5s 轨道和 5p 轨道电子形成的,其中 Sb 原子的 5s 轨道电子占主导地位.

### 2.2.2 不同浓度 Ga 和 N 共掺杂 InSb 体系的电子结构

InSb 是 III-V 族中最小带隙的半导体材料. 经计算,当单独掺杂 Ga 或 N,带隙均无法打开. 并且在 InSb 材料中单独掺杂 N 原子,可以形成零带隙的半导体材料 InSbN(图 2(b)). 该结果很好地符合了 W. Shan 等人的实验结论<sup>[10]</sup>. 形成零带隙的主要原因是由于呈高负电性的 N 原子单独掺杂时,在 InSb

半导体材料中形成了高浓度固定的受主能级,并且当 N 原子的掺杂浓度较低时,每掺杂一个 N 原子会导致半导体材料的带隙减小约  $0.1\text{eV}$ <sup>[3]</sup>.

将 InSb 超晶胞中顶角的原子用 Ga 原子进行替换,内部的一个 Sb 原子用 N 原子所替代,形成  $\text{In}_{15}\text{Sb}_{15}\text{GaN}$  超晶胞. 从  $\text{In}_{15}\text{Sb}_{15}\text{GaN}$  能带结构(图 2(c))可以看出,导带底和价带顶位于 Brillouin 区的 G 点(即  $\Gamma$  点)处. 掺杂使带隙明显增大为  $E_g = 0.061\text{eV}$ . 从分态密度(PDOS)(图 3(b))可以看出掺杂后导带底能级来自于 Ga 的 4p, In 原子的 5p, Sb 原子的 5p 及 N 原子的 2p 轨道电子的相互作用. 价带顶  $0\text{eV} \sim (-4\text{eV})$  之间的能级是由 N 原子的 2p 轨道电子和 Sb 原子的 5p 轨道电子起主要作用.  $(-4\text{eV}) \sim (-6.5\text{eV})$  之间的能级由 Ga 原子 4s 轨道电子和 In 原子 5s 轨道电子形成.

改变体系的掺杂浓度,形成  $\text{In}_3\text{Sb}_3\text{GaN}$  晶格结构. 由图 2(c)和 2(d)对比可看出,  $\text{In}_{15}\text{Sb}_{15}\text{GaN}$  能带结构中,在导带底 Q 处一条带隙处于费米面以下,而  $\text{In}_3\text{Sb}_3\text{GaN}$  中带隙发生展宽,形成了一条明显的禁带,带隙值为  $E_g = 0.287\text{eV}$ . 使能带结构发生变化的主要原因是由于 GaN 的带隙比较大,当用 GaN 共掺杂 InSb,带隙可被打开,并且随着掺杂浓度的增大,能带宽度逐渐增加. 由图 3(c)可知导带底和价带顶主要来源于 Sb 原子的 5p 态及 Ga 原子 4p 态,部分来自于 In 原子的 5p 态.

### 3 结论

利用第一性原理方法,对 Ga 和 N 掺杂闪锌矿 InSb 的能带结构、电子态密度进行了研究. 结果表明,未掺杂时 InSb 带隙为零,导致零带隙的原因是源于密度函数理论计算方法低估了带隙的大小,但是不影响带隙和电子结构性质变化趋势的讨论. 单独掺杂 Ga 或 N,带隙均无法打开. 其中,随着 N 的

掺杂,InSb 带隙明显减小,这为零带隙半导体提供了可能依据. 当 Ga/N 共掺杂且掺杂浓度变化时,其带隙增加明显. 这些结果对于半导体材料能带工程研究提供了一定的参考价值.

### REFERENCES

- [1] LIU Hui-Ying, HOU Zhu-Feng. First-principles calculation on the formation energies of lithium insertion in InSb[J]. *Chin. Phys. Soc.* (刘慧英,侯柱锋. InSb 的锂嵌入形成能第一性原理计算. *物理学报*), 2003, **52**(7):1732-1736.
- [2] LINDSAY A, O'REILLY E P, ANDREEV A D, et al. Theory of conduction band structure of  $\text{In}_x\text{Sb}_{1-x}$  and  $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$  dilute nitride alloys[J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**:165205.
- [3] VEAL T D, MAHBOOB I, MCCONVILLE C F. Negative band gaps in dilute  $\text{In}_x\text{Sb}_{1-x}$  alloys[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(13):136801.
- [4] ASHLEY T, BURKE T M, PRYCE G J, et al. InSb<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> growth and devices[J]. *Solid-State Electronics.*, 2003, **47**, 387-394.
- [5] LACH-HAB M, KEEGAN M, PAPACONSTANTOPOULOS D A, et al. Electronic structure calculations of PbTe[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, **61**(10):1639-1645.
- [6] JONES R O, GUNNARSSON O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**:689-746.
- [7] PERDEW J P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(11):6671-6687.
- [8] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18):3865-3868.
- [9] SUN Li-Zhong, CHEN Xiao-Shuang, GUO Xu-Guang, et al. First principles calculation of the band structure of CdTe and HgTe[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (孙立忠,陈效双,郭旭光,等. CdTe 和 HgTe 能带结构的第一性原理计算. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(4):271-275.
- [10] SHAN W, WALUKIEWICZ W, AGER III J W. Band anticrossing in GaInNAs alloys[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(6):1221-1224.