

Mn 掺杂 GaN (1010) 薄膜第一性原理的研究

王吉霞, 黄桂芹, 陈广伟

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 采用第一性原理计算了 Mn 掺杂 GaN 非极性 (1010) 薄膜的原子和电子结构. 结果表明弛豫后表层 Ga 原子向体内移动, 与 Ga 原子成键的表层 N 原子向体外移动, 表层 Ga-N 键长收缩并扭转. 通过对 Mn 原子掺杂在不同层总能量的比较, 发现 GaN (1010) 薄膜中 Mn 原子更容易在表层掺杂. 弛豫后, 掺杂在表层的 Mn 原子及与 Mn 原子成键的表层 N 原子都向体内发生很小的移动, Mn-N 键没有发生明显扭转, 但是弛豫后 N 原子向 Mn 原子靠近, Mn-N 键收缩. Mn 原子的掺杂使得 Mn3d 与 N2p 轨道杂化, 产生自旋极化杂质带, 自旋向上的能带占据费米面. 掺杂后的薄膜表现为半金属性, 适合于自旋注入.

[关键词] 稀磁半导体, 薄膜, 电子结构, 几何结构

[中图分类号] O484.4 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)02-0034-05

First Principles Study of Mn-Doped GaN (1010) Film

Wang Jixia, Huang Guiqin, Chen Guangwei

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract The atomic and electronic structure of Mn-doped GaN (1010) nonpolar film was investigated using first-principles calculations. The results show that the surface Ga atom moves inward and N atom moves outward and the consequence of relaxation results in the reduction of the bond length of the Ga-N dimers and bond buckling. To determine the energetically most favorable doping site in the (1010) film, we also calculated the total energy for Mn doping. It was found that the site closest to the surface is always favored. The Mn atom and N atom moves inward slightly, while the Mn-N bond length is reduced as the Ga-N bond at the surface. The phenomena of the buckling of Ga-N bond is not observed for Mn-N bond. The results reveal a spin polarized impurity band in band structure of Mn-doped GaN (1010) film due to hybridization of Mn3d and N2p orbitals. The Mn impurity bands appear in the gap of spin-up bands, meaning that the film material is half-metallic and suited for spin injectors.

Key words diluted magnetic semiconductor; film; electronic structure; geometric structure

稀磁半导体是指在 II-IV 族或 III-V 族化合物半导体中由磁性过渡族金属离子或稀土金属离子部分替代非磁性阳离子所形成的一类新型半导体材料. 因其利用电子的电荷特性和自旋特性使材料同时具备半导体材料和磁性材料的特性而具有重要的应用价值, 故受到众多研究者的密切关注.

由于 Mn 原子的电子组态为 $3d^5$, 最外层电子为半满, 自旋量子数 $S=5/2$, 其有效磁矩 (有效玻尔磁子数) $P_{\text{eff}}=5.92\mu_B$. 所以在过渡族元素中, Mn 原子的有效磁矩最大, 掺杂效应最明显. 1998 年 Ohno^[1] 和他的研究组将磁性元素 Mn 原子掺杂到非磁性的 GaAs 晶体中, 证实了掺杂后的这种材料具有铁磁性, 居里温度大约在 110K. 起初人们的研究兴趣集中在 Mn 原子掺杂 GaAs, 但是经过很多尝试, 居里温度很难被提高 175K 以上, 这在很大程度上降低了该材料的应用价值. 后来 Dietl^[2] 用 Zener 模型从理论上预测, 如果向 GaN 掺杂 Mn 原子, 且 Mn 原子的含量与 GaAs 掺杂 Mn 原子的含量相同, 则 GaN 将会有高于室温的居里温度. Dietl 的理论预测引发了许多研究学者对 GaN 掺杂 Mn 原子的实验和理论研究, 许多实验采用不同的方法证实了 GaMnN 的居里温度高于室温^[3-5].

收稿日期: 2010-11-29

基金项目: 江苏省高校自然科学基金 (09KJB140004).

通讯联系人: 王吉霞, 硕士研究生, 研究方向: 凝聚态物理. E-mail wangjixia@126.com

通常生长的 GaN 薄膜是沿 (0001)方向,该面是极性的. (1010)面是非极性的,不存在极化诱导的电场.理论上对 GaN(1010)面的几何结构及电子结构已有一些第一性原理的研究^[6-8],但是理论上对 Mn 掺杂 GaN(1010)薄膜的几何结构、电子结构等到目前为止还未见研究报道.

本文将从第一性原理出发对稀磁半导体 GaN: Mn(1010)纳米薄膜材料的几何结构、电子结构等进行研究.计算了 GaN(1010)薄膜未掺杂时的几何结构和电子结构及 GaN(1010)薄膜表层掺杂 Mn 原子的几何结构和电子结构,并对此进行了详细的分析.

1 模型构建和计算方法

1.1 模型构建

理想 GaN 为无色透明晶体,一般为六方纤锌矿结构,属于 $P6_3mc$ 空间群,对称性为 C_{6v-4} , GaN 在垂直于非极性面 (1010)方向的原子平面包括相同数目的 Ga 原子和 N 原子, Ga-N 之间以平行的二聚体的形式存在,见图 1. GaN(1010)薄膜表面原子失去了体态四配位的 1 个配位,成为三配位,表层的一个原子和次表层的 2 个原子成键.

本文在计算几何结构和电子结构时均基于平板超原胞模型.选取具有 8 个原子层的平板模型来近似模拟薄膜;在平板表面的二维方向上保持原有的平移不变性;在 z 方向形成 GaN 平板和真空区交替存在的超格子;真空区选取相当于 12 个 GaN 原子层的厚度,以消除平板两端表面之间的相互作用.我们选取 $2 \times 1 \times 8$ 的超原胞,每一层有 2 个 Ga 原子,2 个 N 原子,共 32 个原子.研究表明在 GaN 中 Mn 原子主要是取代 Ga 原子^[9,10].本文超晶胞中选取 1 个 Mn 原子替代表层 1 个 Ga 原子,掺杂浓度为 6.25%.

1.2 计算方法

文中计算工作均基于程序包 PW SCF 完成.在密度泛函理论框架下,采用赝势的平面波展开计算,采用周期性边界条件,电子波函数通过平面波基组扩展,并采用超软赝势描述离子实与价电子间的相互作用,以尽量减少平面波基个数.选取 Ga、N、Mn 原子的价电子组态分别为 Ga $3d^{10}4s^24p^1$, N: $2s^22p^3$, Mn $3d^54s^2$.在倒易的 k 空间中,平面波截止能 $E_{cut} = 30 \text{ Ry}$ 选择 k 网格点为 $12 \times 8 \times 1$,其自恰收敛精度为 $1 \times 10^{-8} \text{ eV}$,计算中优化体材料的晶格常数, GaN(1010)薄膜二维平面上的晶格常数取体材料优化得到的数值,然后依据总能量最小原则对薄膜的原子位置进行驰豫,原子间相互作用力收敛标准为 $1 \times 10^{-3} \text{ eV/\text{Å}}$.

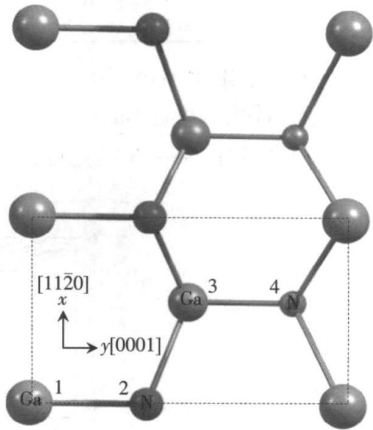


图 1 GaN(1010)薄膜原子结构俯视图 (点线表示所取原胞边界. 1、2 原子为最外层原子; 3、4 原子为次外层原子)
Fig 1 Schematic top view of the (1010) film of GaN(The dashed lines outline the boundary of a unit cell. Atoms 1 and 2 form a dimer in the surface layer; Atoms 3 and 4 form the second layer)

2 计算结果和讨论

2.1 未掺杂 GaN(1010)薄膜的几何结构和电子结构

首先计算 GaN(1010)薄膜未掺杂时的几何结构和电子结构,以便于与掺杂后进行比较.计算中先对 GaN 体材料进行优化,得到晶格结构参数 $a = 0.3215 \text{ nm}$, $c = 0.5237 \text{ nm}$,这与实验值 $a = 0.3189 \text{ nm}$, $c = 0.5185 \text{ nm}$ 接近.优化后 $c/a = 1.629$ 与实验值 $c/a = 1.626$ 也符合得很好.

表 1 GaN(1010)薄膜顶部 2 层原子的位移,并与以前文献的结果比较

Table1 Atomic displacements for the top two layers of the GaN(1010) film, compared to previous theoretical results

		本文结果		Northrup ^[8] 的结果		李拥华等 ^[11] 的结果	
		y/nm	z/nm	y/nm	z/nm	y/nm	z/nm
第一层	Ga(1)	0.014	-0.024	0.011	-0.020	0.013	-0.014
	N(2)	-0.001	0.003	-0.001	0.002	0.000	0.013
第二层	Ga(3)	-0.005	0.014	-0.005	0.005	-0.005	0.015
	N(4)	-0.004	0.004	-0.005	0.005	-0.005	0.008

表 1 给出了 GaN(1010)薄膜弛豫后表面两层 Ga N 原子相对于理想位置的位移, 并与以前文献得到的结果进行比较. 由于对称性, 在 x 方向上原子位置没有变化, 故表 1 中未列出. 表层 Ga 原子向体内移动 0.024 nm, 与 Ga 原子成键的 N 原子向体外移动 0.003 nm, Ga 原子与 N 原子相比向内移动, 弛豫后表层 Ga – N 键收缩并扭转. 弛豫后内层原子位移很小, 故表 1 中未列出. 表层和次表层的原子位移和文献 [8 11] 得出的结果符合得很好.

表 2 GaN(1010)薄膜表层中 Ga– N键变化, 并与不同作者计算的结果比较

Table 2 Ga– N dimer change on the first layer of the GaN(1010) film, compared to previous theoretical results

	表层 Ga– N 键长	体内 Ga– N 键长	键长收缩	Ga– N 键旋角
本文结果	0.183nm	0.196 nm	6.584%	8.56°
Northrup文献[8]结果	0.182nm	0.194 nm	6%	7°
李拥华等文献[11]结果	0.183nm	0.193 nm	5.1%	8.5°

表 2 给出了 GaN(1010)薄膜表层的 Ga– N 键弛豫前后的键长的对比和弛豫后 Ga– N 键旋转角的大小, 可以看出, 表面 Ga– N 二聚体的键长为 0.183 nm, 与体内 Ga– N 键长相比缩短了 6.584%. GaN(1010)薄膜中 Ga– N 键弛豫前后对比得出的数据, 和文献 [8 11] 符合得很好.

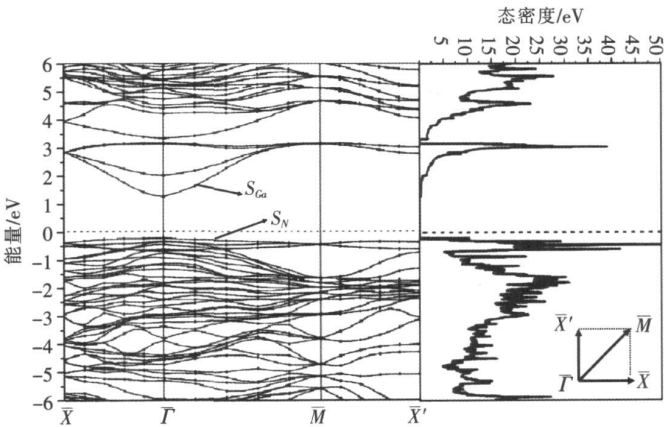


图 2 弛豫后 GaN(1010)薄膜的能带和总态密度图

Fig 2 The band structures and total density of states for the GaN(1010) film after relaxation

图 2 是 GaN(1010)薄膜未掺杂时的能带结构图和态密度图, 如图所示 GaN(1010)薄膜为直接禁带半导体薄膜, 带隙 $E_g = 1.47$ eV. 与 GaN 体材料的能带图比较, GaN(1010)薄膜能带特点是: 在禁带中出现明显的表面带, N 原子形成的表面带靠近价带的最大值, Ga 原子形成的表面带靠近导带的最小值. 通过态密度图还可以看出: GaN(1010)薄膜未掺杂时没有磁性, 自旋向上与自旋向下的能带相同, 未产生能带(自旋)劈裂, 故没有磁性.

2.2 GaN(1010)薄膜表层掺杂 Mn 原子的几何结构和电子结构

Mn 原子掺杂在不同层, 从表层到第四层计算得到的总能量依次为: - 3 196.813 Ry, - 3 196.781 Ry, - 3 196.773 Ry, - 3 196.766 Ry. Mn 原子掺杂在 GaN(1010)表层总能量最低, 越往内层掺杂总能量越高, 表明 GaN(1010)薄膜中 Mn 原子更容易在表层掺杂. 故下文我们将给出 Mn 原子掺杂在表层的计算结果.

表 3 Mn 掺杂在 GaN(1010)薄膜表层, 弛豫后顶部两层的原子位移

Table 3 Atomic displacements for the top two layers of the Mn doped on GaN(1010) film surface

	第一层			第二层	
	y /nm	z /nm		y /nm	z /nm
Ga(1)	0.015	- 0.025	Ga(3)	- 0.004	0.009
Mn	0.003	- 0.003	Ga	- 0.004	0.009
N(2)	0.001	0.003	N(4)	- 0.002	0.005
N	- 0.012	- 0.004	N	- 0.002	0.005

掺杂后, 让 GaN(1010)薄膜超晶胞中全部原子进行弛豫, 弛豫后顶部 2 层原子位移, 见表 3. 从表 3 可以看出, 当 Mn 原子掺杂到薄膜的表层时, 在 z 轴方向, 表层 Ga 原子向体内移动 0.025 nm, 与 Ga 原子邻近

的 N 原子向外移动 0.003 nm, Ga原子向成键的表层 N 原子靠近, Ga- N 键发生明显的收缩和扭转, 与 GaN(1010)薄膜未掺杂时情况近似. 表层的 Mn原子向内移动 0.003 nm, 与 Mn原子成键的 N 原子也向体内移动 0.004 nm, N原子向 Mn原子靠近, Mn- N 键收缩但是没有明显扭转. 弛豫后, 表层 Ga- N 键长为 0.184 nm, 表层 Mn- N 键长为 0.181 nm, 与弛豫前键长 0.196 nm 相比, 表层 Mn- N 键收缩的幅度略大于 Ga- N 键收缩的幅度. 内层原子位置变化很小, 变化趋势与未掺杂时的变化趋势近似, 故表 3 中未列出.

图 3 给出 Mn掺杂在 GaN(1010)薄膜表层的能带图. 从图上可以看出导带底和价带顶位于 Brillouin 区的 Γ 点处. Mn原子掺入后, 上下自旋产生分裂. 如图所示, 在自旋向上部分中含有自旋极化杂质带, 沿 Brillouin 区方向表现出色散特性, 自旋向上的能带占据费米面. 自旋向下的能带与未掺杂时的能带 (图 2) 结构近似, 自旋向下的能带未占据费米面, 适合于自旋注入.

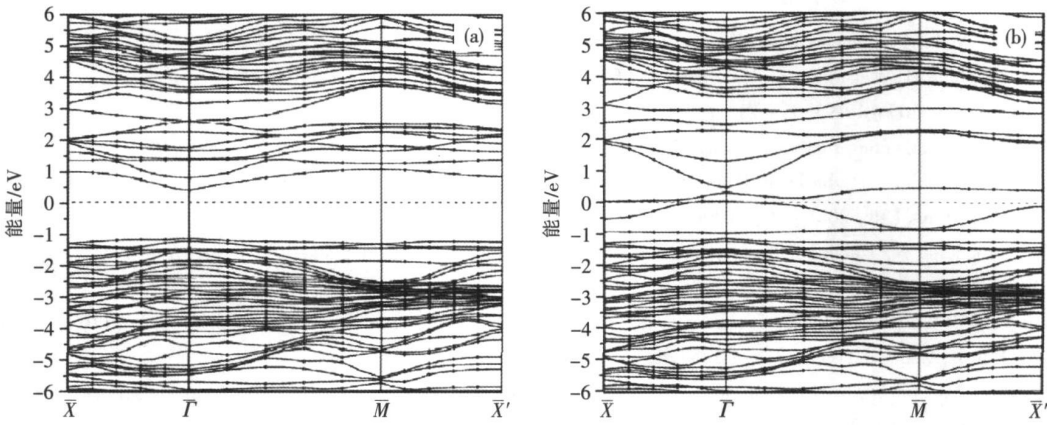


图 3 GaN(1010)薄膜表层掺杂 Mn原子的能带图 (a)自旋向下; (b)自旋向上
Fig 3 The band structure forMn- doped GaN (1010) film surface (a) spin-down; (b) spin-up

图 4 为 Mn原子掺杂在 GaN(1010)薄膜表层的 Mn的分波态密度图. 如图 (a)所示, Mn原子的掺入引入了自旋极化杂质带, 且费米能级位于自旋向上杂质带中. 从图 (b)可以看出, 费米能级穿过 Mn3d 杂质带, N 原子构成的晶场把 Mn3d 轨道分裂, 该自旋向上杂质带主要是由 Mn3d 与 N2p 轨道杂化产生的自旋极化杂质带, 上述结果与能带图中得到的结果一致.

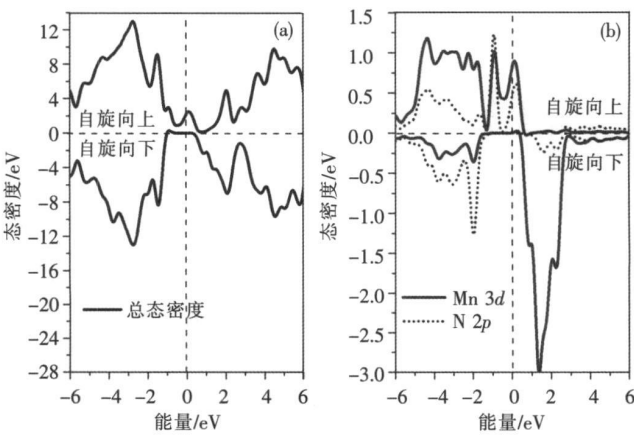


图 4 GaN(1010)薄膜表层掺杂 Mn原子的总态密度和分态密度 (a)总态密度; (b): Mn3d 和 N2p 的分态密度
Fig 4 The density of states forMn- doped GaN (1010) film (a) total density of states
(b) The Mn- 3d and N- 2p projected density of states

3 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法计算了磁性 Mn原子掺杂在 GaN(1010)薄膜

的几何结构、电子结构, 分析了掺杂后的能带图和电子态密度图. 计算结果表明弛豫后表层 Ga 原子向体内移动, 与 Ga 原子成键的表层 N 原子向体外移动, 表层 Ga-N 键发生收缩并扭转的弛豫现象. 通过对 Mn 原子掺杂在不同层的总能量的比较, 发现掺杂在表层时总能量最小, Mn 原子更容易在 GaN (10 $\bar{1}0$) 薄膜表层掺杂. 原子位置弛豫后, 掺杂在表层的 Mn 原子及与 Mn 原子成键的表层 N 原子都向体内发生很小的移动, Mn-N 键没有发生明显扭转, 但是弛豫后 N 原子向 Mn 原子靠近, Mn-N 收缩. Mn 原子掺入后, Mn 原子的掺杂引入了自旋极化杂质带, 自旋向上的能带占据费米面, 自旋向下的能带未占据费米面. 该自旋向上杂质带主要是由 Mn3d 与 N2p 轨道杂化产生的, 掺杂后的薄膜表现为半金属性, 适合于自旋注入.

[参考文献]

- [1] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic[J]. Science, 1998, 281: 951-956
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors[J]. Phys Rev B, 2001, 63: 195205-1-195205-21.
- [3] Thaler G T. Magnetic properties of n-GaMnN thin films[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 3964-3966
- [4] Reed M J, Arkun F E, Berkman E A, et al. Effect of doping on the magnetic properties of GaMnN: Fermi level engineering[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 102504-1-102504-3.
- [5] Theodoropoulou N, Hebard A E. Magnetic and structural properties of Mn-implanted GaN[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 3475-3477.
- [6] Bertelli M P L, Wenderoth M, Rizzi A, et al. Atomic and electronic structure of the nonpolar GaN (1 $\bar{1}00$) surface[J]. Phys Rev B, 2009, 80: 115324-1-115324-7.
- [7] Segev D, Van de Walle C G. Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces[J]. Europhys Lett, 2006, 76: 305-311.
- [8] Northrup J E, Neugebauer J. Theory of GaN (10 $\bar{1}0$) and (11 $\bar{2}0$) surfaces[J]. Phys Rev B, 1996, 53: R10477-R10480
- [9] Zenneck J, Niemann T, Maier, et al. Intra-atomic photoluminescence at 1.41 eV of substitutional Mn in GaMnN of high optical quality[J]. J Appl Phys, 2007, 101: 063504-1-063504-3.
- [10] Liu C, Alves E, Ramos A R. Lattice location and annealing behavior of Mn implanted GaN[J]. Instrum Meth B, 2002, 191: 544-548.
- [11] Li Yonghua, Xu Pengshou, Pan Habin, et al. First principle study on GaN (10 $\bar{1}0$) surface structure[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(10): 317-322.

[责任编辑: 顾晓天]