

二维 GaN 中带电缺陷性质的第一性原理研究

罗子江¹, 毛 淇¹, 陈志涛¹, 李 改¹, 刘雪飞², 王继红²

(1. 顺德职业技术学院 智能制造学院, 顺德 528300; 2. 贵州大学 大数据与信息工程学院, 贵阳 550025)

摘要: 带电缺陷形成能与电荷转移能级对探索材料中 n-type 或 p-type 掺杂具有重要指导意义. 基于第一性原理方法, 本文结合二维带电缺陷校正理论, 将半局域泛函电荷转移能级有效转换到杂化泛函精度, 对六方二维氮化镓 (Hexagonal gallium nitride, h-GaN) 12 种 n-type 和 p-type 带电掺杂体系结构性质、磁学性质及缺陷性质进行系统研究. n-type 体系包括 C_{Ga} , Si_{Ga} , Ge_{Ga} , O_N , S_N , Se_N , p-type 体系包括 Be_{Ga} , Mg_{Ga} , Ca_{Ga} , C_N , Si_N , Ge_N , 结果表明 Ge_{Ga} 和 Be_{Ga} 分别是 n-type 和 p-type 中最稳定缺陷. n-type 体系最稳定价态为 0 和 1+ 价, 施主离子化能分布在低于导带底 ~ 0.4 到 ~ 0.6 eV 能量区间, 表现为深施主能级特性, 会捕获 p 型 h-GaN 中空穴, 影响空穴导电率; p-type 体系最稳定价态为 1-, 0 (Ge_N 除外), 1+ 价, 受主离子化能分布在高于价带顶 ~ 1.25 到 2.85 eV 能量区间, 表现为深受主能级特性, 会捕获 n(p) 型 h-GaN 中电子 (空穴), 影响 n(p) 载流子导电率. 研究结果表明, 二维 h-GaN 体系很难通过单缺陷实现 n 或 p-type 掺杂, 实验上需要考虑复合缺陷实现双极型掺杂.

关键词: 二维 GaN; 第一性原理; 带电缺陷; 理论计算

中图分类号: 0469

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.046004

The properties of charged impurities in two-dimensional GaN: a first-principles calculation

LUO Zi-Jiang¹, MAO Qi¹, CHEN Zhi-Tao¹, LI Gai¹, LIU Xue-Fei², WANG Ji-Hong²

(1. Institute of Intelligent Manufacturing, Shunde Polytechnic, Shunde 528300, China;

2. School of Big Data and information, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The calculation of charge transition energy level (CTL) and defect formation energy are of significant importance for exploring potential n-type or p-type doping in materials. Based on the first-principles method, combined with the theory of two-dimensional charged defect correction method, as well as effectively convert the semi-local functional results of CTL to hybrid functional accuracy, this paper systematically studied 12 kinds of n-type and p-type substitute dopants in the two-dimensional hexagonal gallium nitride (h-GaN) system. Among which n-type doping includes C_{Ga} , Si_{Ga} , Ge_{Ga} , O_N , S_N , Se_N and p-type doping includes Be_{Ga} , Mg_{Ga} , Ca_{Ga} , C_N , Si_N , Ge_N . The results show that the most stable charge states for n-type system are 0 and 1+, and the donor ionization energy is distributed in the energy range of ~ 0.4 to ~ 0.6 eV lower than the conduction band minimum (CBM), characterized as deep donor energy level, which will capture the holes in p-type h-GaN and affect the hole conductivity. The most stable charge state of the p-type system is 1-, 0 (except for Ge_N), and 1+, and the acceptor ionization energy is distributed in the energy range higher than the valence band maximum (VBM) ~ 1.25 to 2.85 eV, characterized as deep acceptor energy level, which will capture electrons (holes) in n(p) h-GaN and affect the conductivity of n(p) carriers. In Conclusion, it is diffi-

收稿日期: 2023-10-22

基金项目: 国家自然科学基金(11664005, 62065003); 顺德职业技术学院博士科研启动项目(KYQD019); 广东省哲学社会科学规划项目(GD23XXW26); 广东省教育厅普通高校科研项目重点领域专项(2023ZDZX1092)

作者简介: 罗子江(1980—), 男(汉族), 贵州遵义人, 博士, 教授, 从事低维半导体材料研究.

通信作者: 王继红. E-mail: lah200@sina.com

cult for two – dimensional h – GaN system to achieve n or p – type doping through single defect, and it is necessary to consider the complex defects to achieve bipolar doping experimentally.

Key words: Two – dimensional GaN; First principles; Charged defect; Theoretical calculation

1 前言

在过去的二十年里，体相氮化镓(Gallium nitride，GaN)由于其独特的光电性质，在发光二极管、激光二极管、太阳能电池以及功率电子等领域应用广泛^[1,2]。2004 年，石墨烯的成功剥离证实二维材料具备优良性质^[3]，这激起二维材料的研究热潮，关于六方二维 GaN(h – GaN)的理论和实验研究已成为研究热点，大量理论计算预测二维 GaN 稳定存在^[4,5]，并在实验上成功制备^[6,7]。研究者们预测 h – GaN 在锂离子电池中可作为优良电极材料^[8]，它在量子通信、量子密码等所需的单光子源领域具有广泛的应用潜能^[9]。然而，在实际制备 h – GaN 中总会引入各种缺陷，这严重影响 h – GaN 的材料物理化学性能^[10]。在实验上，精确表征缺陷对 h – GaN 材料性质的影响非常困难，而第一性原理方法在预测带电缺陷的性质上优势明显^[11]。从上个世纪 90 年代至今，关于三维 GaN 带电缺陷的计算研究已有大量文献报道，这对解释相关实验现象提供了理论依据^[7-12]，但是有关二维 h – GaN 材料带电缺陷计算文献却相对较少。其主要原因有：1) 二维带电缺陷形成能准确计算相比三维材料更加困难^[13]，二维带电缺陷形成能校正方法于 2013 年才被建立；2) 为尽可能还原现实材料中低浓度缺陷，需要建立超胞计算，而超胞计算耗费机时超大；3) h – GaN 在实验上成功制备相对较晚，在此之前没被实验证实的二维材料缺陷进行理论计算现实意义不大。文献[14]系统计算四种本征点缺陷对 h – GaN 单层材料物理性质的影响，但他们没有考虑带电缺陷计算；文献[15]等人向 h – GaN 中引入多种过渡金属原子对其物理性质的影响进行研究，仍然只计算了中性价态。理论上，IV 族元素 C, Si, Ge 替换 III 族元素 Ga 或 VI 族元素 O, S, Se 替换 V 族元素 N 形成 n – type 掺杂；用 II 族原子 Be, Mg, Ca 替换 Ga 或用 IV 族原子 C, Si, Ge 替换 N 实现 p – type 掺杂。由于原子间复杂的相互作用使得掺杂后载流子特性充满不确定性，为验证该方案是否在 h – GaN 体系中可行，本文基于第一性原理结合带电缺陷计算方法及二维缺

陷形成能校正方法对 h – GaN 体系中 6 种 n – type (IV_{Ga} (IV = C, Si, Ge), VI_N (VI = O, S, Se)) 和 6 种 p – type (II_{Ga} (II = Be, Mg, Ca), IV_N (IV = C, Si, Ge)) 替位型掺杂体系进行计算，获得有价值的结论，并为制备 h – GaN 提供数据支撑和理论依据。

2 计算方法

本文基于自旋极化密度泛函理论，选用广义梯度近似泛函(Perdew – Burke – Ernzerhof Generalized gradient approximation, GGA – PBE)^[16]和投影增广波(Projection augmented wave, PAW)赝势^[17]，最后使用 VASP 代码完成计算^[19]。其中，截断能选用为 450 eV，倒空间 K 点采样使用 Monkhorst – Pack 方法，K 点密度为 2 × 1 × 1，所有原子 Hellman – Feynman 受力均小于 0.01 eV/Å，能量收敛判据为 10⁻⁶ eV。据缺陷形成能校正方法需要，用 VASPKIT 将 h – GaN 原胞晶格重新定义为正交形式，并进行(5 × 5)扩胞，真空层厚度取 37.5 Å，如图 1 所示。蓝色虚线圆对应 n – type 替位原子，红色虚线圆对应 p – type 替位原子，相应杂质缺陷命名已经在图中标注。该超胞大于校正方法所需的最小体系规模，确保计算结果可靠。

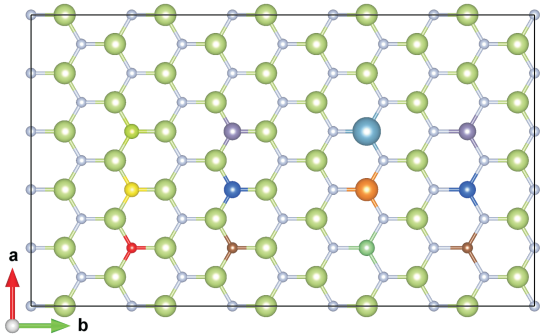


图 1 二维正交 h – GaN 超胞(5 × 5)示意图，蓝色圆为 n – type 替位原子，红色圆为 p – type 替位原子

Fig. 1 Schematic diagram of two – dimensional orthogonal GaN supercells (5 × 5). Substitutes of p – type and n – type calculated in this paper are marked by red and blue circles.

对于二维带电点缺陷计算，其缺陷形成能可表达为^[18]：

$$E_{\infty}^f[X^q] = E_{def}[X^q] - E_{perfect} - \sum n_i \mu_i + q(E_f + \epsilon_{vbm}^{perfect} - \Delta V_{0/p}) + E_{correct} \quad (1)$$

式中, $E_{\infty}^f[X^q]$, $E_{def}[X^q]$ 和 $E_{perfect}$ 分别为孤立点缺陷 X^q 形成能, 带电缺陷 X^q 总能以及完美 h-GaN 超胞总能, n_i ($i = \text{C, Si, Ge, Be, Mg, Ca, O, S, Se, Ga, N}$) 为引入缺陷个数, 在本文中取 1; q 为体系不同价态, 根据不同掺杂原子从 2- 到 2+ 取值; E_f 为费米能级(或电子化学势), 取值从 0 到 h-GaN 带隙值(E_{gap}), 当 E_f 取值从 0 到 $E_{gap}/2$ 时, h-GaN 体系为 p 型掺杂, 而 E_f 取值从 $E_{gap}/2$ 到 E_{gap} 时, h-GaN 体系为 n 型掺杂. 半局域 PBE-GGA 泛函会严重低估 h-GaN 带隙(2.16 eV), 因此本文用杂化泛函(Heyd-Scuseria-Ernzerhof, HSE06)重新计算 h-GaN 带隙(3.43 eV), 与三维 GaN 实验带隙值 3.47 eV 吻合^[20]; $\epsilon_{vbm}^{perfect}$ 是完美 h-GaN 价带顶, $\Delta V_{0/p}$ 是某缺陷中性价态与完美 h-GaN 静电势校正项, 在本文中均在 ~ 0.05 eV 量级; $E_{correct}$ 为 FNV 方法校正值, 不同缺陷、不同价态而不同, 可用 FNV 组开发的 `sxdefectalign2d` 程序进行计算; 1 式中 μ_i 为相应原子稳定相化学势, 对于纯 h-GaN 体系, 在热力学平衡条件下, 需要满足以下化学势约束条件:

$$E_{GaN} = \mu_{Ga} + \mu_N \quad (2)$$

其中 E_{GaN} 为 h-GaN 原胞总能, μ_{Ga} 和 μ_N 分别为 Ga 和 N 热力学平衡条件化学势, 对于富 N 条件, μ_N 为氮气分子中 N 元素能量. 对于富 Ga 条件, μ_{Ga} 取 Ga 单质中单个 Ga 原子能量. 对于掺杂体系, 以 Ca 替换 Ga 体系 Ca_{Ga} 为例进行讨论, 热力学生长过程中包含 Ca, Ga 和 N 三种元素, 借助于 Py-matgen 软件包, 绘制出相关稳定相相图, 如图 2 所示.

由图 2 可以看出, Ca, Ga 和 N 共存体系的稳定相比较复杂, 包括 Ca, Ga, N₂, Ca₂₈Ga₁₁, Ca₂N, Ca₃(GaN₂)₂, Ca₃Ga₅, Ca₃GaN₃, Ca₃N₂, Ca₅(GaN₂)₂, Ca₆GaN₅, CaGa, CaGa₂, CaGa₄, CaGaN, CaN₂, CaN₆, GaN, 共计 17 种, 为得到准确的 Ca 化学势 μ_{Ca} 取值范围, 需求出以下不等式交集:

$$\mu_{Ca} < E_{Ca} \quad (3)$$

$$28\mu_{Ca} + 11\mu_{Ga} < E_{\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}} \quad (4)$$

$$2\mu_{Ca} + \mu_N < E_{\text{Ca}_2\text{N}} \quad (5)$$

$$3\mu_{Ca} + 2\mu_{Ga} + 4\mu_N < E_{\text{Ca}_3(\text{GaN}_2)_2} \quad (6)$$

$$3\mu_{Ca} + 5\mu_{Ga} < E_{\text{Ca}_3\text{Ga}_5} \quad (7)$$

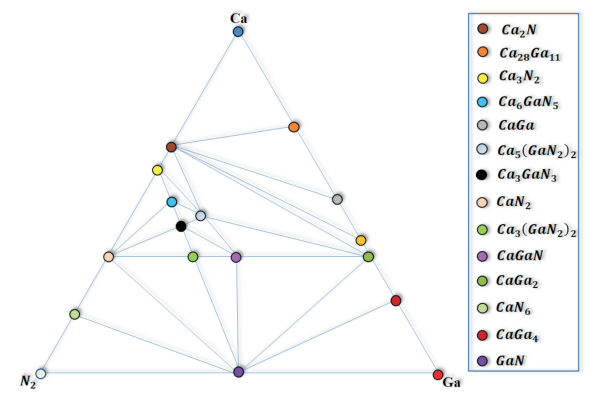


图 2 Ca, Ga 和 N 共存体系相图, 所有稳定相被标注为实心圆点

Fig. 2 Phase diagram of Ca, Ga and N coexistence systems. All stable phases are labeled as solid dots.

$$3\mu_{Ca} + \mu_{Ga} + 3\mu_N < E_{\text{Ca}_3\text{Ga}_3\text{N}_3} \quad (8)$$

$$3\mu_{Ca} + 2\mu_N < E_{\text{Ca}_3\text{N}_2} \quad (9)$$

$$5\mu_{Ca} + 2\mu_{Ga} + 4\mu_N < E_{\text{Ca}_5(\text{GaN}_2)_2} \quad (10)$$

$$6\mu_{Ca} + \mu_{Ga} + 5\mu_N < E_{\text{Ca}_6\text{Ga}_5\text{N}_5} \quad (11)$$

$$\mu_{Ca} + 5\mu_{Ga} < E_{\text{CaGa}} \quad (12)$$

$$\mu_{Ca} + 2\mu_{Ga} < E_{\text{CaGa}_2} \quad (13)$$

$$\mu_{Ca} + 4\mu_{Ga} < E_{\text{CaGa}_4} \quad (14)$$

$$\mu_{Ca} + \mu_{Ga} + \mu_N < E_{\text{CaGaN}} \quad (15)$$

$$\mu_{Ca} + 2\mu_N < E_{\text{CaN}_2} \quad (16)$$

$$\mu_{Ca} + 6\mu_N < E_{\text{CaN}_6} \quad (17)$$

μ_{Ca} 取值范围借助于自编画图脚本求出. 类似地, 其它替位掺杂体系 μ_i 也可按相同方法求出, 为了简洁性不再一一画出相关相图, 仅针对不同缺陷体系给出本文所考虑稳定相, 如表 1 所示.

表 1 各替位缺陷体系所考虑稳定相

Table 1 The stable phases considered in each defect system

Defect system	Stable phases
C, Ga, N	C, Ga, GaN, N ₂
Si, Ga, N	Ga, GaN, N ₂ , Si, Si ₃ N ₄
Ge, Ga, N	Ga, GaN, N ₂ , Ge, Ge ₃ N ₄
Be, Ga, N	Be, N ₂ , Ga, Be ₃ N ₂
Mg, Ga, N	Ga, Mg, N ₂ , Mg ₁₄₉ Ga, Mg ₂ Ga, Mg ₂ Ga ₅ , Mg ₅ Ga ₂ , MgGa ₂ , Mg ₃ N ₂
O, Ga, N	Ga, Ga ₂ O ₃ , GaN ₅ O ₁₄ , N ₂ , N ₂ O, NO ₂ , NO ₃
S, Ga, N	Ga, Ga ₂ S ₃ , N ₂ , S, N ₇ S, GaS
Se, Ga, N	Ga, Ga ₂ Se ₃ , N ₂ , Se, GaSe

电荷转移能级(Charge transition level, CTL)是带电缺陷中的重要物理量, 其表达式为^[12, 13]:

$$E_{(q/q')} = \frac{E^f(q; E_f = 0) - E^f(q'; E_f = 0)}{q - q'}$$

(18)

其中, $E^f(q; E_f = 0)$ 和 $E^f(q'; E_f = 0)$ 分别表示 q 和 q' 价态下缺陷形成能, CTL 到导带底和价带顶的能量差分别定义为施主(ID)和受主(IA)离子化能:

$$ID = CBM - E_{(q/q')}$$

(19)

$$IA = E_{(q/q')} - VBM$$

(20)

ID 或 IA 值越小, 相应缺陷能级越浅, 浅能级施主或受主为半导体材料提供电子或空穴; 而深能级俘获载流子提供载流子复合的复合中心, 对半导体材料的电阻率没有贡献. 传统 GGA - PBE 泛函虽然会低估带隙, 但其计算缺陷形成能相对准确, 因此将 GGA - PBE 计算的转移能级通过特殊处理后, 将其转化到 HSE06 泛函下, 与文献^[20]中方法类似, 转化后误差在 ~0.2 eV 量级, 所有缺陷转移能级均被进行转化.

3 结果与讨论

3.1 n - type 掺杂

对于 h - GaN 体系, 可用 IV 族元素 C, Si, Ge 替换 III 族元素 Ga 或 VI 族元素 O, S, Se 替换 V 族元素 N 形成 n - type 掺杂, 如图 1 所示. 完美的 h - GaN 中 Ga - N 键长为 1.85 Å, N - N (Ga - Ga) 距离为 3.21 Å, 与文献^[16]一致. 缺陷最近邻键长(NN BL(Å))信息, 完美 h - GaN 中 Ga - N 键长(Host BL(Å)), 最稳定价态(MMCS), 磁矩(MM (μ_B))如表 2 所示. 完美 h - GaN 中的 Ga - N 键长为 1.852 Å, 对于 IV_{Ga} (IV = C, Si, Ge)体系, 与替位原子最近邻的 IV - N 键(图 1 中与蓝色圆圈相交的三个键)相比于完美 Ga - N 键长均有不同程度减小, 这是由于替位原子与 N 原子间具有强烈的库仑吸引作用. 对比三种 IV_{Ga} 体系中 IV - N 键长规律, 随着替位原子半径增大, IV - N 键也会随之增大, 倾向于接近完美 Ga - N 键长, 这是由于当替位原子半径逐渐接近 Ga 原子时, 体系应变将随之减小, 重新优化结构后将会消耗更少能量而驰豫到接近完美 h - GaN 结构. 另外, 从表 2 还发现同一替位缺陷体系在不同价态(比如 C_{Ga}⁰和 C_{Ga}¹⁺)下键长变化几乎可忽略. 对于 VI_N (VI = O, S, Se)体系, VI - Ga 键长均大于完美 h - GaN 中 Ga - N 键长, 这主要是因为 VI 族原子半径均大于 N 原子, 从而使得 VI - Ga 间产生强烈库仑排斥作用.

表 2 n - type 替位缺陷最近邻键长(NN BL(Å))信息, 完美 GaN 中的 Ga - N 键长(Host BL(Å)), 最稳定价态(MMCS), 磁矩 MM((μ_B)).

Table 2 n - type substitute defect nearest neighbor bond lengths (NN BL(Å)), Ga - N bond lengths (Host BL(Å)) in perfect GaN, most stable valence states (MMCS), magnetic moment MM ((μ_B)).

n - type	MMCS	MM (μ _B)	NN BL (Å)		Host BL (Å)
C _{Ga}	0	0	1.408	1.408	1.407
	1 +	0	1.412	1.412	1.406
Si _{Ga}	0	0	1.698	1.698	1.697
	1 +	0	1.695	1.695	1.693
Ge _{Ga}	0	0	1.807	1.807	1.807
	1 +	0	1.796	1.796	1.795
O _N	0	0	1.925	1.925	1.926
	1 +	0	1.932	1.932	1.933
S _N	0	0	2.211	2.211	2.216
	1 +	0	2.208	2.208	2.215
Se _N	0	0	2.294	2.294	2.301
	1 +	0	2.290	2.290	2.299

计算结果表明, 6 种 n - type 替位掺杂体系, 在中性和 1 + 价态总磁矩都为 0 μ_B, 根据电子排布规则, IV 族和 VI 族价电子分别为 s²p²和 s²p⁴, 而 Ga 和 N 分别为 s²p¹和 s²p³; 原本 Ga - N 键以 sp²杂化构成平坦型二维结构时, 电子以满壳层排布在原子核外, h - GaN 总磁矩为 0 μ_B; 对于 IV_{Ga} 体系, 由于 IV 族原子比 Ga 多出一个价电子, 体系会处于多电子状态, 但 N 或 IV 族原子对这个多余电子的束缚能力较弱, 导致其游离在整个 h - GaN 空间不显磁性; 同理, 对于 VI_N 体系, 当 IV_{Ga} 和 VI_N 体系失去一个电子时, 由于体系处于满壳层状态, 因此不显磁性.

对各 n - type 掺杂体系不同价态进行结构优化后, 再由公式 1 计算出相应缺陷体系各种价态下整个电子化学势区间的形成能变化情况, 以 C_{Ga} 为例, 如图 3(a)、(b)所示. C_{Ga} 各种可能的价态(2 + 除外)已标注在图中, 蓝色实线表示各价态在整个电子化学势区间较小形成能交集, 称为最稳定价态. 结果表明在电子化学势能量范围内, 仅有 0, 1 + 价态是最稳定价态. 需要注意每求一种缺陷体系最稳定价态, 都需要对该体系进行若干次计算, 比如对 C_{Ga} (本文考虑 2 - 到 2 + 5 种价态)需要计算 5 次优化和 5 次静态, 得到图 3(a)、

(b)的一组最稳定价态(蓝色实线), 然后再通过自编程序将该图线提取出来备用, 以此重复, 直到将所有缺陷体系最稳定价态数据提取出来, 然后绘制到同一图中(图 3 (c)、(d)). 在图 3 中, (a)、(c)对应富 N 条件, (b)、(d)对应富 Ga 条件. 图中绿色和粉红色填充部分分别对应 HSE06 和 GGA - PBE 价带和导带. 不同斜率表示不同价态, 斜率变化时的拐点表示电荷转移能级, 比如

$E_{1+/0}$ 表示某缺陷价态从 $1 + (0)$ 获得(失去)1 个电子变为 $0(1 +)$ 价态时对应的横坐标能量值. 因此, 理想浅施主型转移能级应尽量靠近 CBM, 使得电子从缺陷能级向导带贡献电子更容易. 把 HSE06 价带顶看作参考零点, 可将转移能级(图线拐点)从 GGA - PBE 泛函修正到 HSE06 精度, 提高结果可靠性.

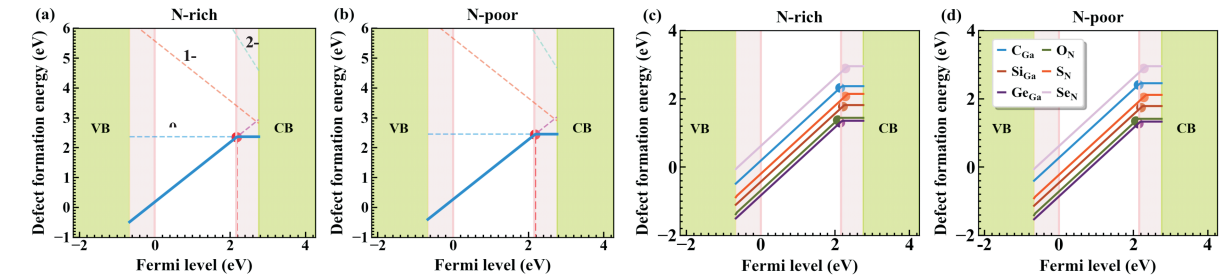


图 3 n - type 体系缺陷形成能关于电子化学势的函数图像, a 和 c 为富 N 条件, b 和 d 为富 Ga 条件
Fig. 3 The defect formation energies of the n - type system as a function of the electron chemical potential, with (a), (c) N - rich condition and (b)、(d) Ga - rich condition

考虑到富 N 与富 Ga 条件下缺陷形成能差异不大, 其原因是 h - GaN 相比于三维 GaN 在热力学平衡条件下较难形成, 形成焓 (ΔH) 接近于 0 eV, 我们计算的 h - GaN 形成焓为 -0.09 eV, 而三维 GaN 形成焓为 -1.34 eV^[17], 在富 N 和富 Ga 条件下, 各缺陷形成能在同一费米能级时会相差 $\sim \Delta H$ 数量级, 因此本文将主要讨论富 N 条件. 对于 IV_{Ga} ($IV = C, Si, Ge$) 体系, 缺陷形成能随着 IV 族原子半径增大而减小, 而对于 VI_N ($VI = O, S, Se$) 则具有相反变化规律, 这是由于随着替位原子 IV (VI) 半径与被替位原子 Ga (N) 半径接近时, 引入一个缺陷原子所需要克服的应变能更小, 因此相对容易形成替位缺陷, 这意味着 Ge 和 O 相比其它原子更容易掺杂. 图 3 中所有替位缺陷在 GGA - PBE 泛函下均显示出浅施主特性, 其转移能级靠近 GGA - PBE 泛函的 CBM, 但是修正到 HSE06 泛函精度时均成为深施主. 为直观得到各缺陷体系转移能级具体分布情况, 基于公式 18 绘制了 n - type 体系转移能级位置分布图, 如图 4 所示. 从图中, 可以很明显看出所有施主离子化能 (ID , 公式 19) 均在 HSE06 导带底之下 ~ 0.4 到 ~ 0.6 eV 之间, 属于深施主能级. 从相应缺陷能级转移电子到导带比较困难, 因此这些缺陷无法有效地贡献 n 型载流子, 不是理想 n - type 掺杂原子. Si_{Ga} , O_N 和 C_{Ga} 都是三维 GaN 中理想浅能级施主, 与本文结论不同, 这说明三维体系中基于

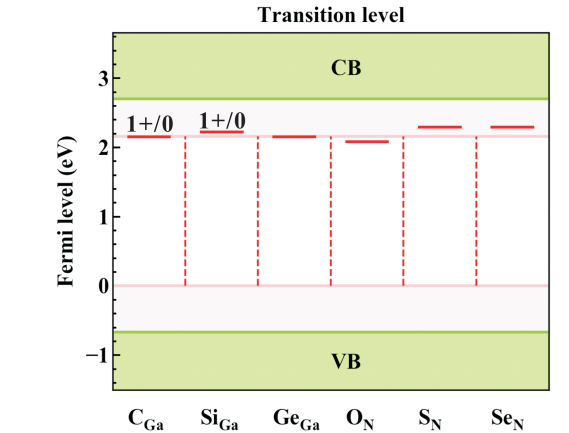


图 4 n - type 掺杂体系的转移能级分布图. 绿色为 HSE06 的价带和导带, 粉红色为 GGA - PBE 的导带和价带
Fig. 4 Charge transition energy level distribution diagram of n - type doping system. The green part in the figure corresponds to the valence band and the conduction band of HSE06, while the pink part corresponds to the conduction band and the valence band of PBE.

缺陷调控半导体材料性质的规律在二维体系中不再适用, 这些可能源于二维 h - GaN 中的 sp^2 杂化与三维 GaN 中的 sp^3 杂化本质上有差异所致. 图 3 中的结果还表明, 当本体 h - GaN 为 p 型掺杂时, h - GaN 各缺陷 $1 +$ 价态形成能为负值, 表明这些缺陷在制备二维 h - GaN 过程中会自发形成有效空穴捕获中心, 这将严重抑制 h - GaN p 型载流

子导电率. 因此在三维 GaN 中, 面临的 p 掺杂较困难^[1]的问题在二维 h - GaN 中也需克服.

3.2 p - type 替位掺杂

对于 p - type 掺杂体系, 即II_{Ga}(II = Be, Mg, Ca) 和IV_N(IV = C, Si, Ge), 进行结构优化后, 按照 n - type 缺陷体系相同的计算流程, 得到最稳定价态为 1 -, 0(Ge_N除外), 1 + 价态, 缺陷最近邻键长(NN BL(Å)), 完美 h - GaN 中 Ga - N 键长(Host BL(Å)), 最稳定价态(MMCS), 磁矩(MM (μ_B))如表 III 所示, 其缺陷附近键长信息变化规律与 n - type 类似, 这里不详细讨论, 但各缺陷体系磁性规律比较复杂, 不像 n - type 掺杂体系相对单一.

表3 p - type 替位缺陷最近邻键长, 完美 h - GaN 中 Ga - N 键长, 最稳定价态, 磁矩

Tab. 3 p - type substitute defect nearest neighbor bond length , Ga - N bond length in perfect h - GaN , most stable valence state , magnetic moment MM

p - type	Charge	MM (μ _B)	NN BL (Å)		Host BL (Å)
Be _{Ga}	1 -	0	1.680	1.679	1.679
	0	1	1.679	1.678	1.678
	1 +	1.9	1.678	1.677	1.679
Mg _{Ga}	1 -	0	1.944	1.944	1.947
	0	1	1.950	1.950	1.952
	1 +	1.91	1.953	1.952	1.956
Ca _{Ga}	1 -	0	2.137	2.137	2.144
	0	0.99	2.148	2.147	2.152
	1 +	1.12	2.139	2.139	2.180
C _N	1 -	0	1.846	1.846	1.848
	0	1	1.912	1.912	1.914
	1 +	0	1.915	1.915	1.918
Si _N	1 -	0	2.171	2.171	2.169
	0	1	2.206	2.206	2.212
	1 +	0	2.241	2.241	2.247
Ge _N	1 -	0	2.167	2.166	2.164
	0	1	2.233	2.233	2.239
	1 +	0	2.276	2.276	2.281

首先, 对于II_{Ga}体系Be_{Ga}⁰和Mg_{Ga}⁰的总磁矩均为 1 μ_B, 当用 Be (Mg)原子替换 Ga 时, Be 外层电子比 Ga 少一个, 因此与 N 原子成键时出现一个孤立电子占据 N - p^z轨道, 导致总磁矩为 1 μ_B, 自旋密度分布图 5(d)、(e)所示. 从Be_{Ga}⁰(Mg_{Ga}⁰)

体系移走一个电子后, Be_{Ga}¹⁺(Mg_{Ga}¹⁺)总磁矩变为 ~ 1.9 μ_B 而不是 0 μ_B, 表明被移走的电子并非源于中性体系中 N - p^z轨道上的孤立电子, 而是源于其它轨道中的成对电子, 由于新孤立电子出现使得总磁矩增加. 与同族Be_{Ga}⁰和Mg_{Ga}⁰相比, Ca_{Ga}⁰体系有所区别, 如图 5(f)所示, 其缺陷附近自旋密度主要由 N - p^{xyz}和 Ca - p^{x(y)}轨道共同贡献, 磁矩为 0.99 μ_B, 而当Ca_{Ga}⁰失去一个电子变为Ca_{Ga}¹⁺时, 如图 5(i)所示, N - p^z轨道和 Ca - p^{x(y)}不再贡献磁矩, 导致体系总磁矩为 1.12 μ_B. 这些差异与原子半径有关, 因为 Be 和 Mg 的原子半径较 Ga 小很多, 而 Ca 与 Ga 原子半径相对接近, 从而导致 Mg_{Ga}和Be_{Ga}体系与Ca_{Ga}体系的磁学特性不同.

接着, 对于IV_N体系, 计算表明IV_N⁰磁矩为 1 μ_B, IV 族原子与 Ga 原子形成 sp²杂化后, 在 IV - p_z轨道上留下一个孤立电子, 而其失去或得到一个电子后, 孤立电子消失或成对, IV_N¹⁻和IV_N¹⁺体系总磁矩变为 0 μ_B, 其自旋密度分布如图 5(a), (b), (c)所示.

最后, p - type 体系最稳定价态缺陷形成能关于电子化学势函数图像如图 6 所示, 图中仅标出富 N 条件 Ca_{Ga}体系的各价态, 其它体系相同斜率表示对应相同价态. 当 h - GaN 从 p 型掺杂过渡到 n 型掺杂时, 各缺陷体系 1 + 价态表示失去(捕获)一个电子(空穴)到导带(缺陷能级), 而 1 - 价态则表示从价带(缺陷能级)得到(失去)一个电子(空穴). 很明显, 理想 p - type 掺杂体系, 转移能级 E_{1-/0} 或受主离子化能 I_A 需要尽量靠近 HSE06 VBM, 而 E_{1+/0} 左侧 1 + 价态不能出现. 图 7 进一步绘制了各 p - type 掺杂体系的转移能级分布图, 从图中可以看出II_{Ga}(II = Be, Mg, Ca)体系受主离子化能分别为 ~2.26, ~2.25, ~2.4 eV 左右, 全表现为深能级受主特性, 相应地, IV_N(IV = C, Si, Ge)体系受主离子化能分别为 ~2.85, ~1.45 和 ~1.25 eV 左右, 同样表现为深能级受主特性. 这些缺陷杂质很难为 h - GaN 体系贡献 p 型载流子. 因此, 本文各 p - type 掺杂均不是理想 p 型掺杂. 不仅如此, 图 6 还可看出, 对 p(n)型掺杂 h - GaN, 各缺陷具有稳定 1 + (1 -)价态, 暗示着在 p 型 h - GaN 中, 如果无意间引入这些杂质缺陷, 会对原本 p 型 h - GaN 空穴载流子进行补偿或捕获, 尤其是Be_{Ga}¹⁺在 VBM 附近缺陷形成能较小, 会严重影响 p 型 h - GaN 空穴导电率; 类似地, 在 n 型 h - GaN 中无意引入 Be、

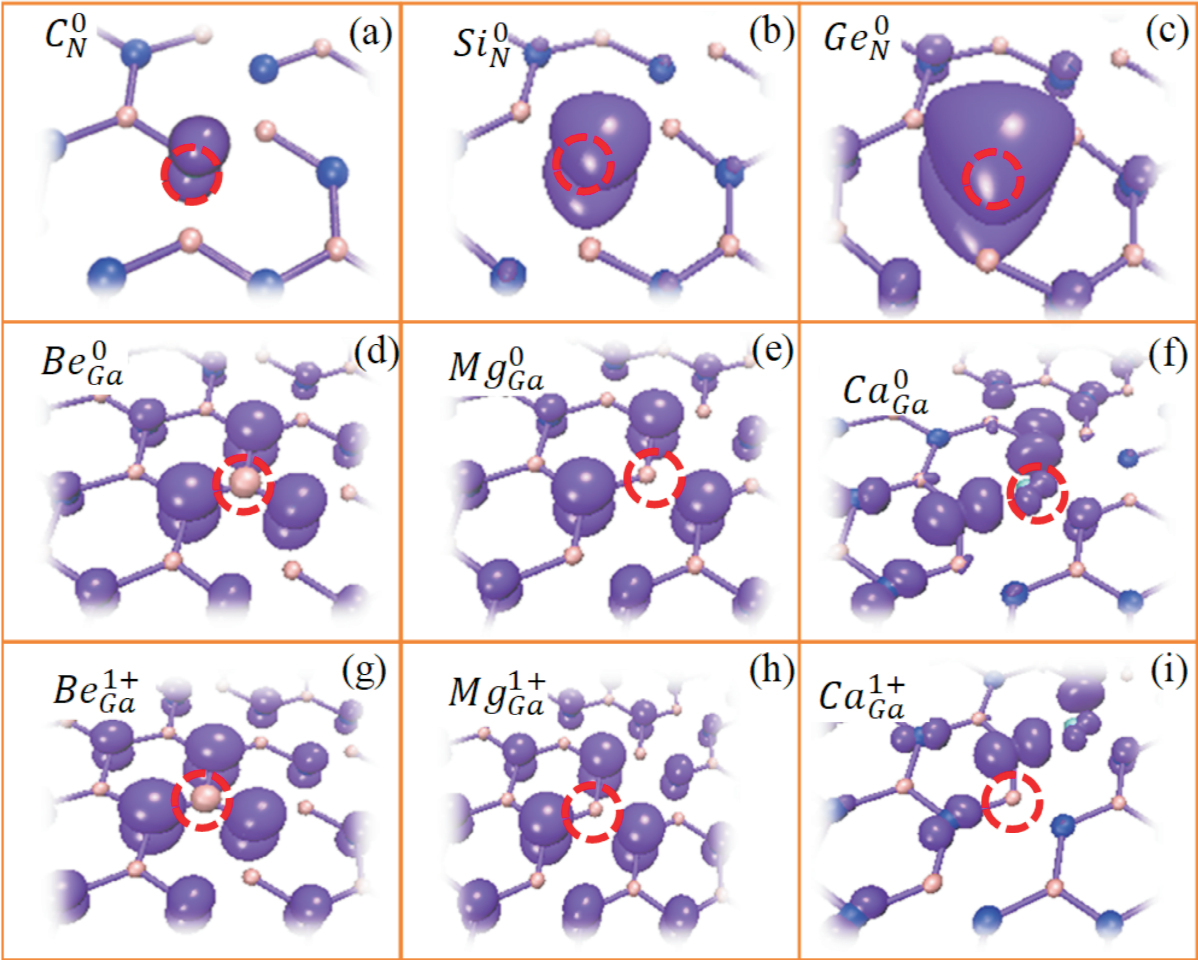


图 5 p - type 掺杂体系在不同价态的自旋密度分布图，(a) 到 (i) 表示某具体替代掺杂体系

Fig. 5 Spin density distribution diagrams of p - type doping system in different valence states. (a) to (i) represent the specific substitute doping system

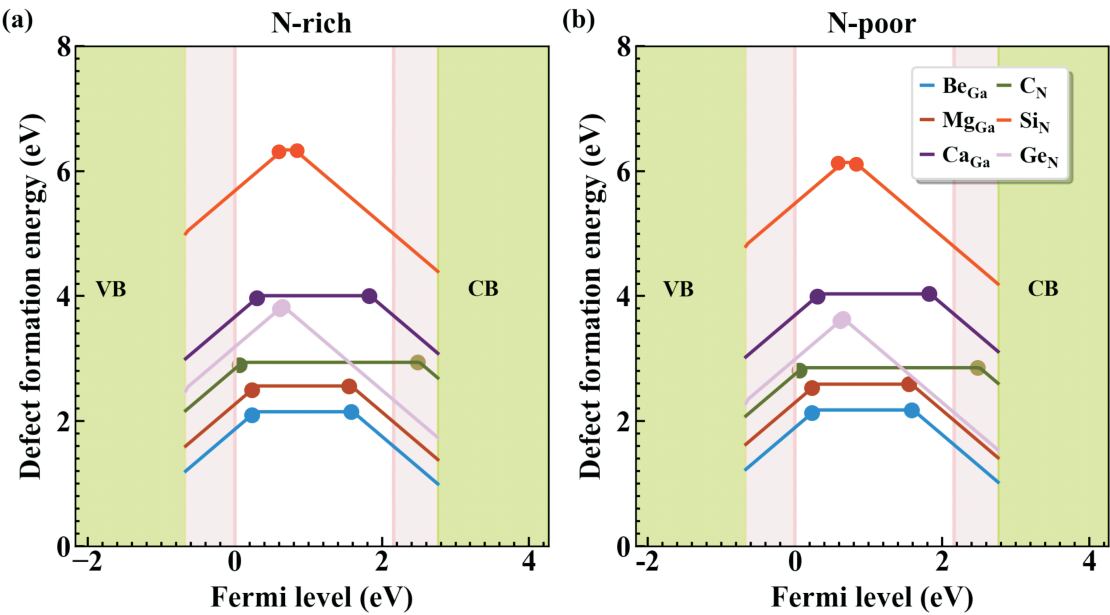


图 6 p - type 体系最稳定价态的缺陷形成能的函数图像，(a) 为富 N 条件，(b) 为富 Ga 条件

Fig. 6 The defect formation energy of the most stable valence state of the p - type system as a function of the electron chemical potential, with (a) N rich condition and (b) Ga rich condition

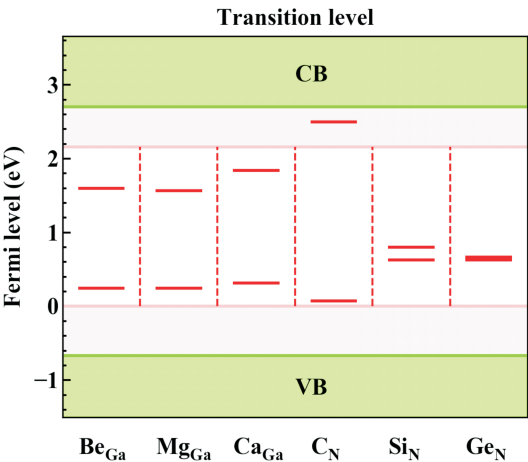


图 7 p - type 掺杂体系的转移能级分布图. 绿色部分为 HSE06 的价带和导带, 粉红色部分为 PBE 的导带和价带

Fig. 7 Charge transition energy level distribution diagram of p - type doping system. The green part in the figure corresponds to the valence band and the conduction band of HSE06, while the pink filled part corresponds to the conduction band and the valence band of PBE.

Mg、Ge 缺陷杂质时, 同样会抑制 n 型载流子导电率, 与三维 GaN 中可用 Mg 实现 p 型掺杂结论相反. 这些结果表明使用单杂质缺陷对二维 h - GaN 进行 p 型掺杂比较困难, 在实验上可能需要考虑复合缺陷对 h - GaN 进行掺杂.

4 结 论

本文基于第一性原理方法, 结合二维带电缺陷及校正理论方法对二维 h - GaN 体系中 6 种 n - type (IV_{Ga} (IV = C, Si, Ge), VI_N (VI = O, S, Se)) 和 6 种 p - type (II_{Ga} (II = Be, Mg, Ca), IV_N (IV = C, Si, Ge),) 替位型掺杂体系在富 N 和富 Ga 条件下进行带电缺陷性质系统计算, 充分考虑每种缺陷体系可能化学势条件, 且将 GGA - PBE 泛函下转移能级修正到 HSE06 泛函精度以确保计算可靠性. 研究表明对 n - type 体系: 1) IV_{Ga} (IV = C, Si, Ge) 体系, 缺陷原子最近邻 IV - N 键均有不同程度减小, 且随着缺陷原子半径增大, IV - N 键也会随之增大, 在 VI_N (VI = O, S, Se) 体系中, VI - Ga 键长均大于完美 h - GaN 中 Ga - N 键长; 2) 6 种 n - type 替位掺杂体系, 最稳定价态为 0 和 1 + 价 3) Ge_{Ga} 和 O_N 缺陷形成能相对较小, 意味着 Ge 和 O 相比其它原子更容易掺杂; 4) 6 种 n - type 替位掺杂原子均为深能级施主, 有效空穴

捕获中心将严重抑制 h - GaN 材料 p 型载流子导电率. 对 p - type 体系: 1) 缺陷最近邻键长变化规律与 n - type 类似, 2) 最稳定价态为 1, 0 (Ge_N 除外), 1 + 价, Be_{Ga}⁰ 和 Mg_{Ga}⁰ 总磁矩均为 1 μ_B, Be_{Ga}¹⁺ (Mg_{Ga}¹⁺) 总磁矩为 ~ 1.9 μ_B, Ca_{Ga}⁰ 缺陷附近自旋密度由 N - p^{xyz} 和 Ca - p^{x(y)} 轨道共同贡献, 磁矩为 0.99 μ_B, 而 Ca_{Ga}¹⁺, N - p^z 轨道和 Ca - p^{x(y)} 不再贡献磁矩, 总磁矩 1.12 μ_B; 3) II_{Ga} (II = Be, Mg, Ca) 体系受主离子化能分别为 ~ 2.26, ~ 2.25, ~ 2.4 eV, IV_N (IV = C, Si, Ge) 体系受主离子化能分别为 ~ 2.85, ~ 1.45 和 ~ 1.25 eV, 均表现为深能级受主特性, 很难为 h - GaN 体系贡献 p 型载流子; 4) 在 p 型 h - GaN 中, 引入 Be、Mg、Ge 杂质缺陷, 会对 p 型 h - GaN 空穴载流子进行补偿或捕获, 严重影响 p 型 h - GaN 空穴导电率, 在 n 型 h - GaN 中引入 Be、Mg、Ge 缺陷杂质时会捕获电子, 这严重抑制 n 型载流子导电率. 以上计算结果表明使用单杂质缺陷对二维 h - GaN 进行 n 或 p 型掺杂提供理论支撑和实验指导, 在实验上需要考虑复合缺陷对 h - GaN 进行掺杂.

参考文献:

[1] Lyons J L., Alkauskas A., Janotti A., *et al.* First - principles theory of acceptors in nitride semiconductors [J]. *Phys. Stat. Sol. B*, 2015, 252: 900.

[2] Mok K H., Hoon C Y., Hosang L., *et al.* High - brightness light emitting diodes using dislocation - free indium gallium nitride/gallium nitride multiquantum - well nanorod arrays [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4: 1059.

[3] Novoselov K S., Geim A K., Morozov S V., *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666.

[4] Peng Q., Liang C., Ji W., *et al.* Mechanical properties of g - GaN: a first principles study [J]. *Appl. Phys. A*, 2013, 113: 483.

[5] Suzuki T. Theoretical discovery of stable structures of group III - V monolayers: The materials for semiconductor devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 107: 213105.

[6] Al Balushi Z Y., Wang K., Ghosh R K., *et al.* Two - dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation [J]. *Nat. Mater.*, 2016, 15: 1166.

[7] Chen Y., Liu K., Liu J., *et al.* Growth of 2D GaN single crystals on liquid metals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140: 16392.

[8] Wang X., Xu L., Jiang Y., *et al.* III - V compounds as

- single photon emitters [J]. *J. Semicond.*, 2019, 40: 208.
- [9] Van de Walle C G, Neugebauer J. First – principles calculations for defects and impurities: Applications to III – nitrides [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95: 3851.
- [10] Christoph F, Blazej G, Tilmann H, *et al.* First – principles calculations for point defects in solids [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2014, 86: 253.
- [11] Neugebauer J, Van de Walle C G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 503.
- [12] Limpijumnong S, Van de Valle C G. Diffusivity of native defects in GaN [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 035207.
- [13] Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G, Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97: 152108.
- [14] Gao H, Ye H, Yu Z Y, *et al.* Point defects and composition in hexagonal group – III nitride monolayers: a first – principles calculation [J]. *Superlattices Microstruct.*, 2017, 112: 136.
- [15] Li J B, Liu H X. Theoretical research of diluted magnetic semiconductors: GaN monolayer doped with transition metal atoms [J]. *Superlattices Microstruct.*, 2018, 120: 382.
- [16] González R, López – Pérez W, González – García Á, *et al.* Vacancy charged defects in two – dimensional GaN [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 433: 1049.
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.
- [18] Blöchl P E. Projector augmented – wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 17953.
- [19] Krukau A V, Vydrov O A, Lzmaylov A F, *et al.* Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125: 224106.
- [20] Ahmadvour Monazam M R, Ludacka U, Komsa H P, *et al.* Substitutional Si impurities in monolayer hexagonal boron nitride [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 115: 071604.