

掺氮 3C-SiC 电子结构的第一性原理研究

宋久旭, 杨银堂, 柴常春, 刘红霞, 丁瑞雪

(西安电子科技大学 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 陕西 西安 710071)

摘要: 采用广义梯度近似方案处理电子间相互作用的交换关联能量泛函, 电子波函数采用平面波基矢展开, 并采用超软赝势近似离子实与价电子间相互作用, 对掺氮(3×3×3)3C-SiC超晶胞电子结构进行了第一性原理研究. 对不同掺氮浓度3C-SiC超晶胞的能带结构和态密度进行计算, 结果表明氮原子的2p态和2s态分别占据价带顶和导带底, 随着掺杂浓度的增加, 导带底和价带顶的位置逐渐向低能端移动, 导带底移动速度要大于价带顶, 导致禁带宽度减小.

关键词: 掺氮; 3C-SiC; 电子结构; 第一性原理计算

中图分类号: TN304.2⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2400(2008)01-0087-05

Study of the electronic structure of nitrogen doped 3C-SiC with first-principles calculation

SONG Jiu-xu, YANG Yin-tang, CHAI Chang-chun, LIU Hong-xia, DING Rui-xue

(Ministry of Education Key Lab. of Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices, Xidian Univ., Xi'an 710071, China)

Abstract: The electronic structures of the nitrogen doped (3×3×3)3C-SiC supercell are studied with first-principle calculation in which exchange-correlation energy is indicated by generalized gradient approximation, electronic wave functions are expanded in terms of a plane wave basis set and electron interaction is substituted by a ultra-soft pseudo-potential. The electrical structures of 3C-SiC with different nitrogen doping concentrations are calculated, and results show that the bottom of the conduction band of nitrogen doped 3C-SiC is taken up by N 2s electron states, that the top of the valence band has N 2p electron states, and that the bottom of the conduction band and the top of the valence band shift to a lower energy while the speed of the bottom of the conduction band is faster than that of the top of valence band, which leads to the band gap being narrower with the increase in nitrogen doping concentration.

Key Words: nitrogen doping; 3C-SiC; electronic structure; first-principles calculation

碳化硅材料具有良好的物理性质和电学性质, 除在高温、高压、大功率器件应用领域表现出优良的器件性能外^[1,2], 在短波长发光器件、短波长半导体激光器和紫外光电探测器等方面也有广泛的应用前景. 人们对碳化硅材料特性进行了广泛的研究, Xu Pengshou等采用全势缀加平面波理论方法计算了3C-SiC的能带结构和光学性质^[3]; Maria M采用准经验方法分析了多种形态碳化硅的电子结构^[4]. 这些研究都是针对本征碳化硅展开的, 对掺杂碳化硅的电子结构的研究报道很少, 随着SiC外延控制掺杂^[5,6]和离子注入^[7]掺杂的成熟, 对掺杂碳化硅的电子结构研究成为与其应用密切相关的问题之一. 笔者采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 分析了掺氮3C-SiC的态密度和电子结构的关系, 研究了掺杂浓度对其电子结构的影响.

1 模型构建与计算方法

1.1 模型构建

虽然SiC四面体键很强, 但是层错形成的能量却很低, 这决定了其多型体系现象, 其中3C-SiC是惟一具

收稿日期: 2007-04-11

基金项目: 教育部重点科技资助项目(02074); 国家部委预研基金资助(513080302); 西安应用材料创新基金资助(XA-AM-200502)

作者简介: 宋久旭(1979-), 男, 西安电子科技大学博士研究生, E-mail: sonx@mail.xidian.edu.cn.

有闪锌矿结构的晶体,其晶体结构如图 1 所示.在考虑现有计算机硬件的前提下,为了提高计算精度并减少计算量,笔者在计算的过程中将其在晶格 a, b, c 轴方向上扩展 3 个单位,得到的超晶胞如图 2 所示.

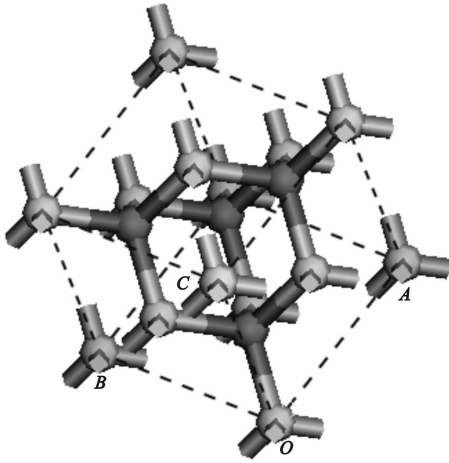


图 1 3C-SiC 晶胞

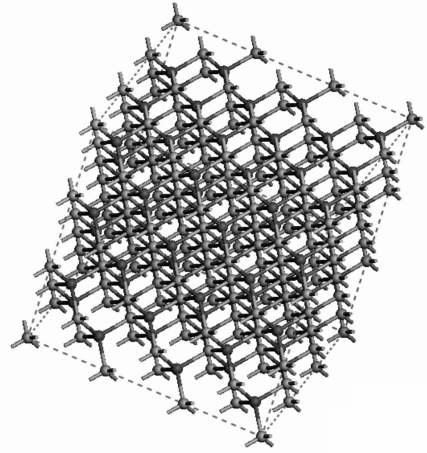


图 2 超晶胞示意图

1.2 计算方法

CASTEP 软件包是基于密度泛函方法的从头算量子力学程序,也是目前较准确的电子结构计算程序.

Kohn-Sham 方程组是基于密度泛函理论的第一性原理计算的理论基础^[8]:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad , \quad (1)$$

$$V_{\text{KS}}[\rho(r)] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad , \quad (2)$$

$$\{-\nabla^2 + V_{\text{KS}}[\rho(r)]\}\phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \quad . \quad (3)$$

上式中, $\rho(r)$ 为粒子数密度函数, $\phi_i(r)$ 为单粒子波函数, $E_{\text{xc}}[\rho]$ 为交换关联能量泛函. $E_{\text{xc}}[\rho]$ 可以采取局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA),其具体的构造方法为:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{\text{xc}}[\rho(r)] dr \quad , \quad (4)$$

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{\text{xc}}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad , \quad (5)$$

其中 $\epsilon_{\text{xc}}(\rho)$ 是密度为 ρ 的均匀电子气的交换关联能.局域密度近似常常容易低估键长,采用广义梯度近似,可以提高计算的准确性.

笔者采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包计算 3C-SiC 的态密度,计算过程中电子与电子间相互作用的交换相关效应是通过广义梯度近似的 PBE(Perdow-Burke-Emzerhof)方案^[9]来处理的,电子波函数通过一组平面波基矢展开.采用超软赝势来实现离子实和价电子之间的相互作用势,以减少平面波基矢的个数.选取碳原子、硅原子和氮原子的价电子组态为 $2s^2 2p^2$, $3s^2 3p^2$ 和 $2s^2 2p^3$.在 k 空间中,通过平面波的截断能量的选择来改变平面波基矢从而控制计算的精度.布里渊区 k 矢的选取为 $3 \times 3 \times 3$;自洽精度为 1.0×10^{-6} eV/atom,平面波的截断能为 280 eV.

2 结果与分析

2.1 3C-SiC 能带结构与态密度

沿布里渊区高对称点计算本征 3C-SiC 能带结构的结果如图 3 所示,图 3 中的费米能级位于 0 eV.计算得到的禁带宽度 (E_g) 为 1.92 eV,与实验得到的 2.4 eV 间存在很大的差距,这是由于在广义梯度近似中激发态电子间的关联作用被低估,使得禁带宽度的计算值低于实验值.本征 3C-SiC 的价带位于费米能级之下,导带位于费米能级之上,价带顶和导带底的位置分别位于 G 和 X 点,所以 3C-SiC 的能带结构为间接带隙半导体能带结构.

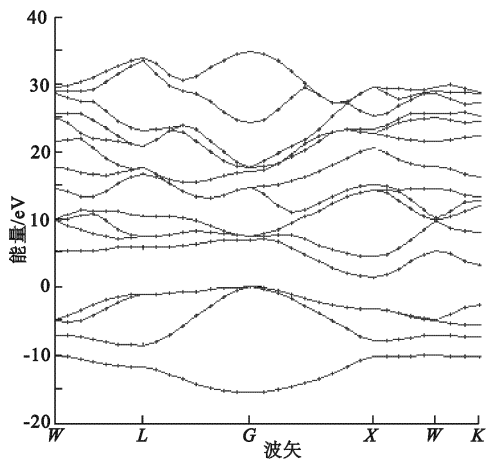


图 3 3C-SiC 的能带结构

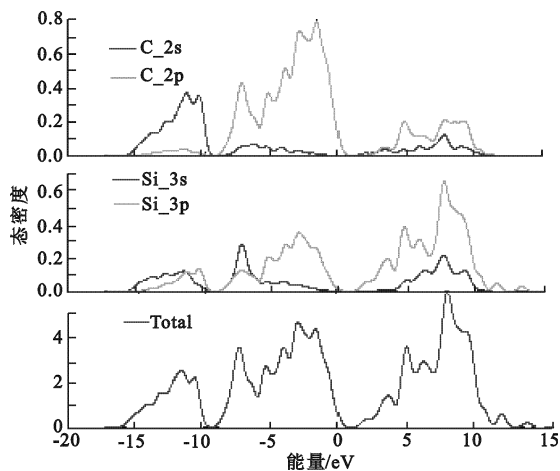


图 4 3C-SiC 的态密度

从本征 3C-SiC 的态密度曲线(图 4)可以看出,3C-SiC 的价带分为两部分:价带的低能部分(-15.5~ -10 eV)主要来源于 C 的 2s 态和 Si 的 3s 和 3p 态,价带的高能部分(-8.5~0.0 eV)主要来源于 C 的 2p 态、Si 的 3s 和 3p 态,Si 的 3s 态能量较低而 3p 态的能量较高;导带主要来自于 Si 3p 态的贡献.费米能级附近的态密度分布是人们关注的重要对象,3C-SiC 的价带顶由碳的 2p 态占据,而导带底由 Si 3p 态占据.

2.2 掺杂 3C-SiC 的态密度

掺杂的氮原子会改变 3C-SiC 的电子结构,通过对一组不同掺杂浓度的 3C-SiC 态密度曲线的分析,可以得到其电子结构的变化规律.

2.2.1 掺杂浓度为 0.463% 的态密度

图 2 超晶胞在掺杂浓度为 0.463%(氮原子取代 1 个格点位置的 C 原子)情况下,费米能级附近的态密度曲线如图 5 所示,价带顶附近的态峰主要来自于 C 的 2p 态、N 的 2p 态和 Si 的 3p 态,价带顶是由它们决定的,与本征 3C-SiC 相比向低能端偏移了 0.21 eV;导带底由原来的 Si 3p 态占据改为由 N 的 2p 态占据,向低能端移动了大约 0.39 eV,掺杂 3C-SiC 的能隙宽度大约 1.74 eV.

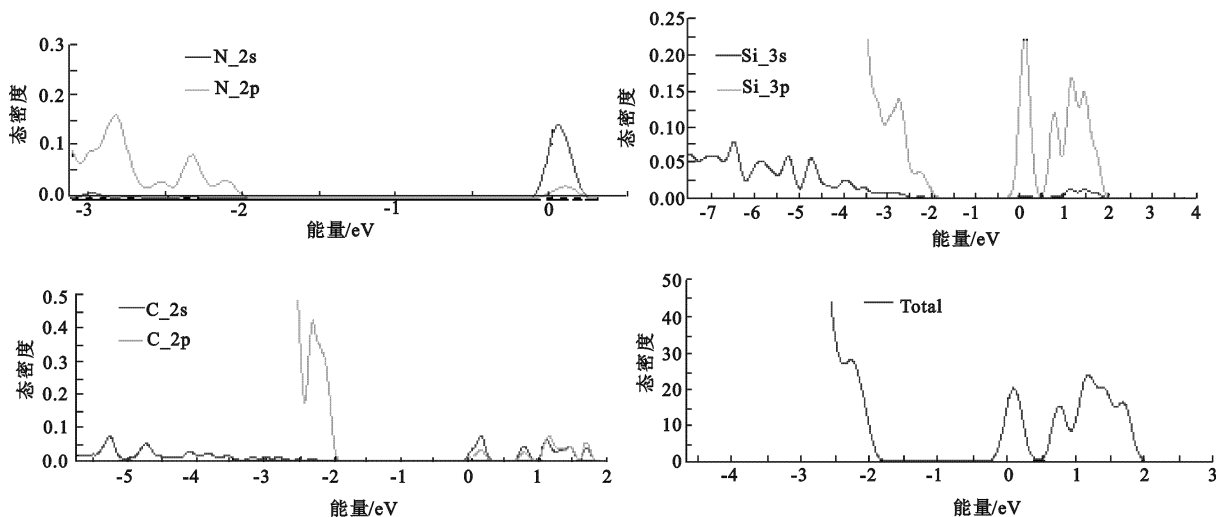


图 5 氮掺杂 3C-SiC 费米能级附近的态密度分布

2.2.2 掺杂 3C-SiC 禁带宽度减小的机理

计算表明:随着氮掺杂浓度的增加,3C-SiC 禁带宽度呈现了减小的趋势.计算结果如表 1.

广义梯度近似中激发态电子间的关联作用被低估,禁带宽度要小于实验值,但是对同一体系,在不同的掺杂浓度下,采用相同方法计算,得到的结果仍然是具有可比性的,通过一系列的禁带宽度研究其变化规律是有意义的.

表 1 掺杂浓度与禁带宽度的关系

掺杂浓度/%	0.463	0.926	1.389	1.852
禁带宽度/eV	1.743	1.624	1.482	1.326

经过前面计算已知氮掺杂 3C-SiC 能带间隙减小的原因是氮原子引起导带和价带的偏移,而掺杂后 3C-SiC 的价带顶和导带底分别由氮原子的 2p 和 2s 态占据,所以对不同掺杂浓度的 3C-SiC 中 N 原子的分态密度的研究能够发现 3C-SiC 能带间隙的变化规律.

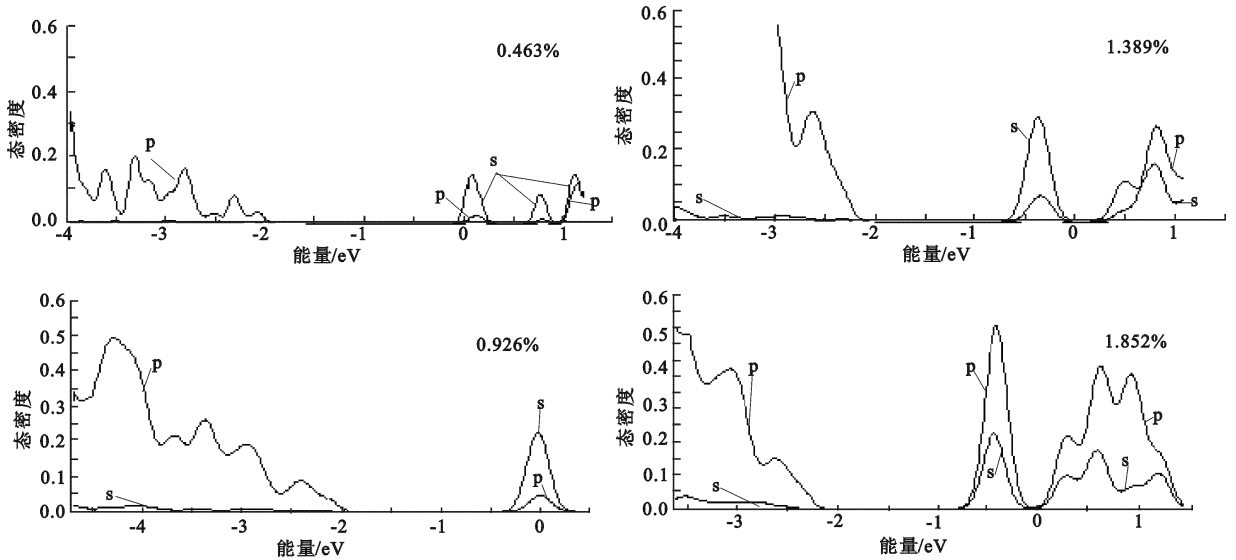


图 6 氮原子在 3C-SiC 中的态密度

通过对图 6 中不同掺杂浓度的 3C-SiC 氮原子的分态密度的比较可以发现:在导带中,随着掺杂浓度的增大,氮原子的 2s 态所占的比重也同时增大且向低能端偏移得更加迅速;在价带中,虽然氮原子的 2p 态所占的比重也有所增加,但是这种趋势与导带的相比要慢得多,其结果导致了掺杂 3C-SiC 的能带间隙随着氮掺杂浓度的增加而减小.

对氮掺杂 3C-SiC 中禁带宽度随掺杂浓度增大而减小的微观机理进行了相应的研究,图 7 给出了本征 3C-SiC(a)和掺杂浓度为 0.462%(b)两种情况下的差电子密度图.

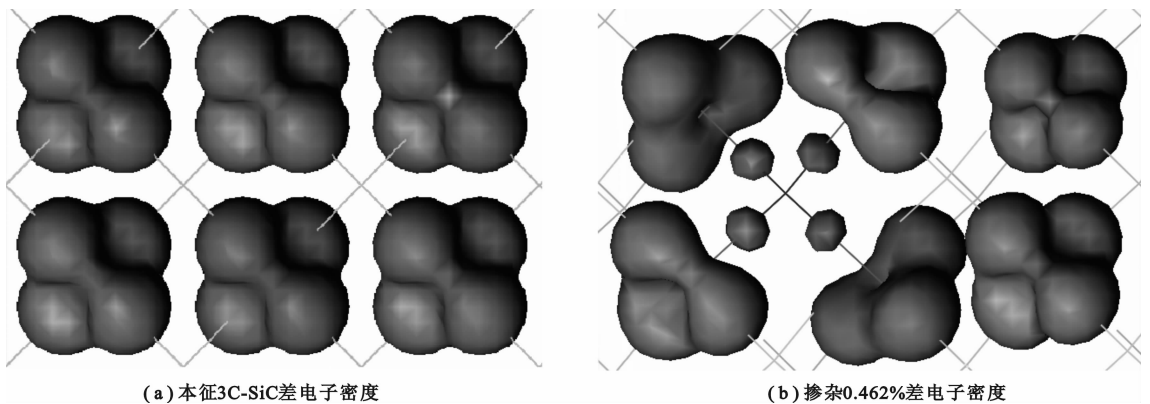


图 7 3C-SiC 的差电子密度图

从图 7 中可以看出:由于氮原子掺杂,氮原子取代硅原子或碳原子后,氮原子和相邻原子间的电子密度分布明显地向氮原子的方向移动,而非取代位置的电子分布未发生变化.这种电子分布的变化必然导致氮-硅键和氮-碳键电子云重叠程度降低,从而导致键能(结合能)减小,这必然导致能带间隙减小,不难预测,掺杂浓度越大,电子密度的变化也越大,3C-SiC 的能带间隙的变化量也越大.

3 结束语

在基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法下,采用 CASTEP 软件包对不同氮掺杂浓度 3C-SiC 的电子结构进行了计算,分析了氮掺杂对 3C-SiC 的能带结构、态密度的影响. 计算表明本征 3C-SiC 的价带顶和导带底分别由碳的 2p 态和硅的 3p 态占据,氮原子介入以后,价带顶由 C 的 2p 态、N 的 2p 态和 Si 的 3p 态共同占据,导带底改为由氮原子的 2s 态占据,随着掺杂浓度增加,价带顶和导带底的位置逐渐向低能端移动,价带顶的移动速度要小于导带底的移动速度,因而禁带宽度减小.

参考文献:

- [1] Lee K K, Ishida Y. N-channel MOSFETs Fabricated on Homoepitaxy-grown 3C-SiC Films[J]. IEEE Electron Device Letters, 2003, 24 (7): 466-468.
- [2] Okamoto M, Suzuki S, Kato M, et al. Lateral RESURF MOSFET Fabricated on 4H-SiC (0001) C-face[J]. IEEE Electron Device Letters, 2004, 25 (6): 405-407.
- [3] Xu Pengshou, Xie Changkun. Theoretical Studies on Band Structure and Optical Properties of 3C-SiC by FPLAPW[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2005, (144-147): 593-596.
- [4] Maria M. Electronic Structure of Several Polytypes of SiC: a Study of Band Dispersion from a Semi-empirical Approach [J]. Physica B: Condensed Matter, 2002, 324 (1): 15-33.
- [5] Tsubouchi N, Chayahara A, Mokuno Y, et al. 3C-SiC Thin Epilayer Formation at Low Temperature Using ion Beams [J]. Applied Surface Science, 2003, (212): 920-925.
- [6] Semmelroth K, Schulze N, Pensl G. Growth of SiC Polytypes by the Physical Vapour Transport Technique[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2004, 16(17): S1 597-S1 610.
- [7] Shoji A, Okui Y, Nishiguchi T, et al. Pendeo Epitaxial Growth of 3C-SiC on Si Substrates[J]. Materials Science Forum, 2004, (457-460): 257-260.
- [8] 胡永金, 崔磊, 赵江, 等. 高压下 ZnS 的电子结构和性质[J]. 物理学报, 2007, 56(7): 4 079-4 083.
- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. Physical Review Letters, 1996, (77): 3865.

(编辑: 郭 华)

简 讯

◆ 德国英飞凌科技公司弓小武博士于 2007 年 12 月 15 日~22 日来我校讲学. 弓小武博士, 新加坡籍华人, 现任英飞凌科技亚太区开关电源开发的首席设计师. 本科毕业于我校技术物理学院. 目前在英飞凌科技新加坡研发中心从事开关电源和半导体模拟集成电路产品的研发.

◆ 日本金泽大学校长助理山崎光悦一行 4 人于 2007 年 12 月 13 日访问我校.

摘自《西电科大报》2007. 12. 20