

N, Ga 共掺杂实现 p 型 ZnO 的第一性原理研究

赵慧芳 曹全喜 李建涛

(西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

(2007 年 11 月 14 日收到, 2008 年 1 月 26 日收到修改稿)

采用第一性原理的超软赝势方法, 研究了纤锌矿 ZnO 在本征及 N-Ga, 2N-Ga 共掺杂情况下的几何结构、能带、电子态密度. 结果显示, 共掺杂 N-Ga 构型具有更稳定的结构. 研究还发现, 共掺杂 2N-Ga 的 ZnO 结构有效地提高了载流子浓度, 非局域化特征明显, 更有利于获得 p 型 ZnO.

关键词: 氧化锌, 第一性原理, p 型共掺杂

PACC: 7115M, 7115H

1. 引言

氧化锌(ZnO)作为一种多用途的半导体材料, 一直受到国内外学术界的广泛关注. 尤其是自 1997 年发现 ZnO 薄膜具有紫外受激发射的本领以来, ZnO 成为继 GaN 之后新的短波长半导体材料的研究热点^[1,2].

ZnO 在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构, 是一种典型的 II-VI 直接宽禁带($E_g = 3.37$ eV) 半导体材料. 通常情况下, 未掺杂的 ZnO 由于锌填隙(Zn_i)和氧空位(V_o)等缺陷, 而呈现 n 型的导电性^[3]. 掺杂 Ga, Al, In 等元素可以进一步得到电学性能较理想的 n 型 ZnO 薄膜材料^[4]. 但是 p 型 ZnO 的获得比较困难. 原因之一是 p 型掺杂往往导致 ZnO 晶格马隆能的升高, 使晶格结构不稳定^[5]. 因此 p 型 ZnO 的掺杂改性研究成为 ZnO 材料研究的又一热点问题.

第一性原理赝势计算方法广泛应用于材料计算中^[6-8]. 例如靳锡联等研究了 Mg 掺杂 ZnO 导致禁带宽度增大的现象^[9]; 段满益等计算了共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质^[10]; 沈益斌等研究了过渡金属掺杂对 ZnO 性能的影响^[11]等. 本文利用第一性原理赝势方法, 对 N-Ga 和 2N-Ga 共掺杂 ZnO 问题进行了研究, 并对其微观机理进行了细致的分析.

2. 计算方法与理论模型

2.1. 计算方法

本文的计算采用基于密度泛函理论(DFT)的从

头算量子力学程序, 计算程序包选用 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)代码. DFT 中, 单电子运动的薛定谔方程可以表示为(原子单位)

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (2)$$

式中 ∇^2 为 Laplace 算子; Z_q 为核电荷; $\Phi_i(\mathbf{r})$ 表示单电子波函数; n_i 表示本征态的电子占据数; $\rho(\mathbf{r})$ 表示多电子密度. (1) 式中第一项代表体系中有效电子动能, 第二项代表原子核对电子的吸引能, 第三项是电子之间的库仑能, 第四项是交换关联能, 其具体形式可由局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)等表示.

在模拟过程中, 采用周期性边界条件, 单电子轨道波函数满足 Bloch 定理, 采用平面波基组展开为

$$\Phi_i^k(\mathbf{r}) = \sum_g c_i^k(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3)$$

式中 \mathbf{g} 是晶体的倒格矢; \mathbf{k} 是第一 Brillouin 区的波矢; $c_i^k(\mathbf{g})$ 是单电子轨道波函数的 Fourier 级数展开系数.

本文的交换关联势采用 GGA 方法表示, 赝势法为超软赝势法(ultra soft pseudopotential, USPP). 赝势法是指将每个原子的内层芯电子及原子核对价电子的库仑作用简化为离子对价电子的赝势作用, 由于忽略了芯电子的存在, 使得价电子波函数在原子核附近变得平滑, 因而, 可以用较少的平面波来构造电

子波函数,从而使计算量大幅下降.

2.2. 理论模型

本文中 ZnO 晶体的超晶胞由 16 个原子组成,即在 ZnO 晶胞的 a, b 基矢量方向上分别扩展两个单位得到 $(2 \times 2 \times 1)$ 的 ZnO 超晶胞. 计算过程中,设定平面波截断能 E_{cut} 为 340 eV,不考虑自旋-轨道耦合,并选取 O, N, Zn, Ga 各原子的价电子组态分别为 $O-2s^2 2p^4, N-2s^2 2p^3, Zn-3d^{10} 4s^2, Ga-3d^{10} 4s^2 4p^1$.

已有的从头算电子能带结构表明^[12,13], N-Ga 共掺杂使替位 N_{O} 更稳定,有利于提高 N 在 ZnO 晶体中的固溶度. 下面就继续对 N-Ga 和 2N-Ga 的两种共掺杂构型 I 和 II 作更深入地计算,如图 1 和图 2 所示.

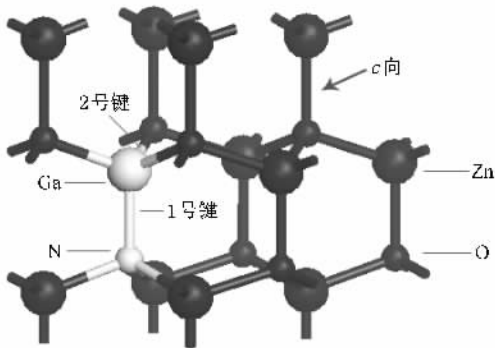


图 1 N-Ga 共掺杂 ZnO 结构 I

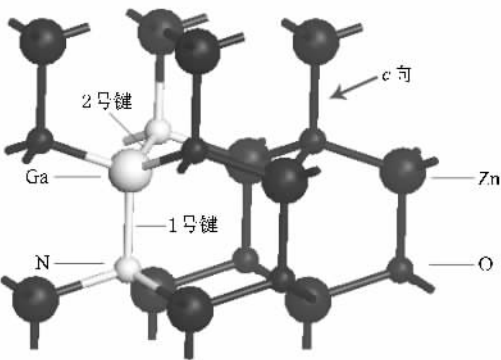


图 2 2N-Ga 共掺杂 ZnO 结构 II

3. 结果与讨论

3.1. 结构的稳定性

为了确定掺杂对于结构稳定性的影响,首先对未掺杂和 N-Ga, 2N-Ga 共掺杂的 ZnO 进行结构优化,计算结果列于表 1 中.

表 1 几何优化晶胞参数值

	未掺杂 ZnO		N-Ga(I)		2N-Ga(II)	
	1 号	2 号	1 号	2 号	1 号	2 号
a/nm	0.6593		0.6570		0.6565	
c/nm	0.5318		0.5324		0.5332	
V/nm^3	0.1998		0.1986		0.1975	
键长/nm	0.2038	0.1997	0.1876	0.1951	0.1920	0.1911

由表 1 不难发现:共掺杂两种构型的晶格常数都发生了变化: a 轴方向长度在减小, c 轴方向长度在增大.但是整体表现为 ZnO 超晶胞的体积缩小.对于这种现象的出现,用常规理论是无法解释的,因为 $N(0.080 \text{ nm})$ 的原子半径比 $O(0.066 \text{ nm})$ 的原子半径大, $Ga(0.140 \text{ nm})$ 的原子半径比 $Zn(0.139 \text{ nm})$ 的原子半径大,当 N 和 Ga 分别占据 O 位和 Zn 位时,形成的化学键键长也应大于 O—Zn 键.我们认为,这种现象主要由于 N 原子的 $2p$ 态与 Ga 原子的 $3d$ 态之间强烈的相互吸引势使键长变短(这将在本文的后一部分讲到),且这一作用远大于掺杂原子半径与主原子半径差异造成的影响.这就是共掺杂超晶胞体积缩小的原因.

我们还可以发现:对于 2 号键,共掺杂构型 I 和 II 的键长沿成键方向分别缩短了 2.3% 和 4.3%,原因是构型 I 中的 O—Ga 键的作用力要小于构型 II 中 N—Ga 键的作用力,导致后者的键长更短.对于同为 N—Ga 键的 1 号键,构型 I 和 II 的键长又分别减小了 7.9% 和 5.8%,原因是构型 II 中,含有两个具有强烈相互吸引势的 N—Ga 键,这两个键分别处于平行 c 轴方向和非平行 c 轴方向的位置,如图 2 所示.非平行 c 轴方向的 2 号键的强相互吸引势在平行 c 轴方向有一个分量,且该分量与 1 号键的强相互吸引势方向相反,因此它们的共同作用致使构型 II 中的 1 号键比构型 I 中的 1 号键的相互吸引势弱,键长更长.

对三种构型的总能进行计算,结果显示:共掺杂构型 I 和 II 的总能均比未掺杂 ZnO 低,且总能之差分别为 $\Delta E_{\text{T-NGa}} = -3.08 \text{ eV}$ 和 $\Delta E_{\text{T-2NGa}} = -1.26 \text{ eV}$,由于前者的能量低得多,可以更多的抵消 N—Zn 键带来的能量的升高,从而具有更稳定的结构.

由以上可知,两种共掺杂构型均可实现 ZnO 结构的稳定性,且构型 I 更稳定.

3.2. 共掺杂 ZnO 的态密度

由于杂质的介入,使 ZnO 晶体的电子结构发生

变化,共掺杂的形式不同,使态密度曲线分布也不同.电子结构的变化可以通过共掺杂的态密度曲线的分析获得.

图3为本文计算的三种情况下的分波态密度.按一般的定义,纯净的ZnO是绝缘体,费米能级在禁带的中部附近,而该软件定义的费米能级在价带顶部,即图中零点为费米能级.对于 -10 eV 以下的价带部分,由于与其他价带之间的相互作用较弱,这里将不做讨论.从图中可以明显看出:图中三种情况的态密度整体趋势十分相似.在本征ZnO的态密度图中,价带主要有两个区域,即主要由 $\text{O}2\text{p}$ 态形成的 $-4.0\text{--}0\text{ eV}$ 的上价带区和主要由 $\text{Zn}3\text{d}$ 态贡献的 $-6.0\text{--}-4.0\text{ eV}$ 的下价带区.对于导带部分,主要

来源于 $\text{Zn}4\text{s}$ 态.与本征ZnO相比,构型I和II的导带态密度均增加,这是由施主杂质Ga的 4p^1 态贡献的电子载流子引起的,同时在费米能级附近产生了由受主杂质N贡献的 2p 电子态的态密度峰.构型I和II的费米能级不同程度地进入价带顶,实现了晶体的p型化.

与构型I相比,构型II中的N原子在价带顶产生的态密度峰更高,提供给单位能量空间的电子态数目更多,杂质能级带明显展宽,形成了一较宽的浅受主能级,同时构型II的费米能级比构型I更深地进入价带顶 0.2 eV ,这主要是由于高浓度N原子掺杂产生的自由载流子引起的.因此构型II表现出了更好的导电性,有利于p型掺杂的实现.

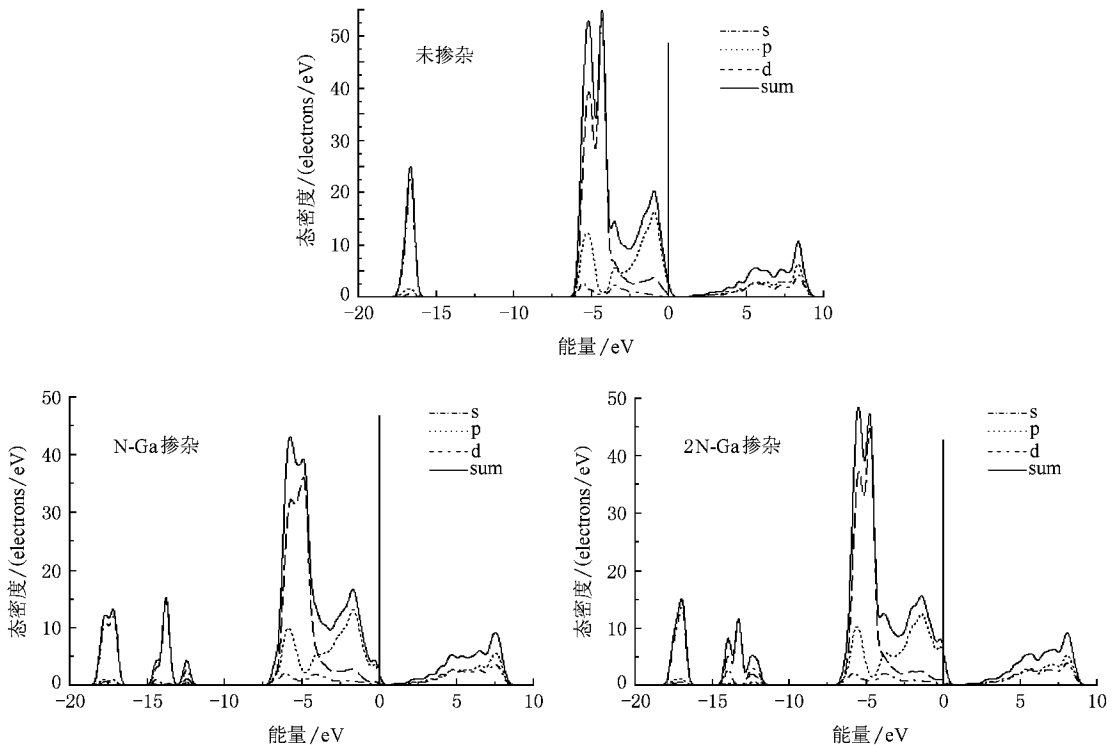


图3 未掺杂ZnO及N-Ga、2N-Ga共掺杂ZnO的分波态密度图

从图3中看出:下价带区主要是由 $\text{Zn}3\text{d}$ 态和 $\text{Ga}3\text{d}$ 态贡献.由其中的d态电子态密度可以很容易得到,在单位能量内构型II中的d态电子数多于构型I中的d态电子数,N原子提供的 2p 态电子同处于下价带,但分布恰与 3d 态相反.对于有相同数目的Zn原子和Ga原子的两种掺杂构型而言,能够提供相同数目的d态电子.因此,构型II中多余的d态电子主要是由 $\text{N}2\text{p}$ 态电子提供的,这是因为在高浓度掺杂情况下,杂质原子间互相很靠近,掺杂原子束

缚的电子波函数显著重叠,造成 $\text{Ga}3\text{d}$ 轨道与 $\text{N}2\text{p}$ 轨道电子共有化运动加剧,电荷转移特征明显,键合能力增强.

3.3. 共掺杂ZnO的局域性

由于共掺杂后构型I和II中会产生不同的局域晶体场,因此对能带结构产生的影响也明显不同.这里计算了未掺杂和两种共掺杂ZnO的能带以作比较,如图4所示.

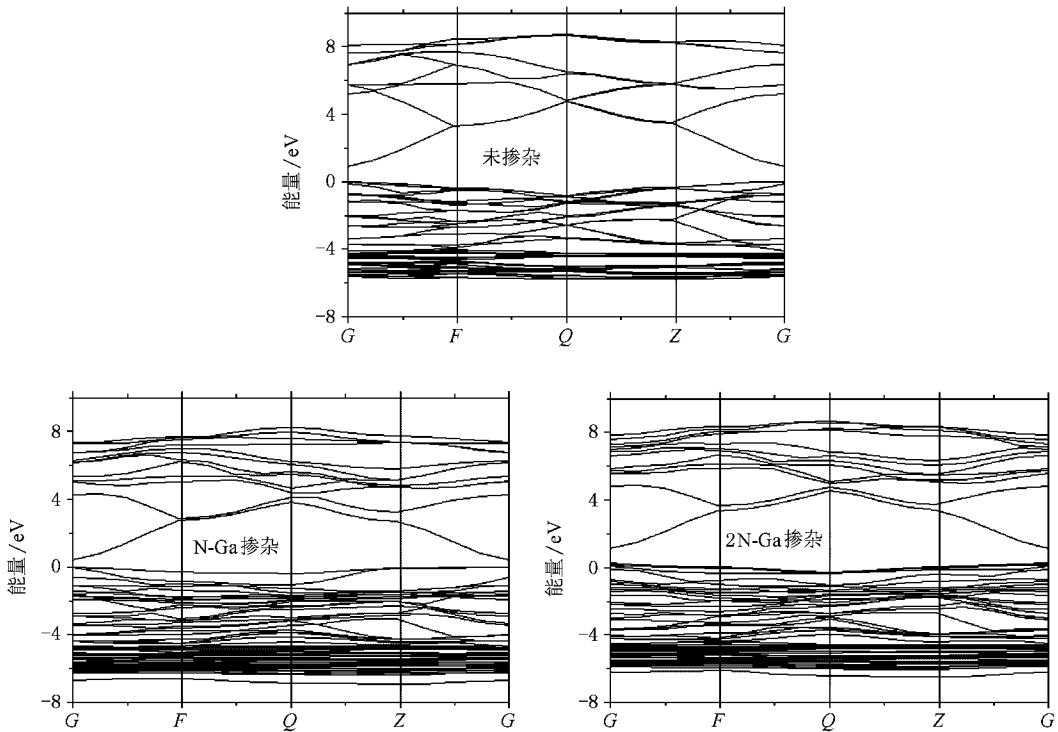


图 4 未掺杂 ZnO 及 N-Ga、2N-Ga 共掺杂 ZnO 的能带结构图

杂质原子 N 和 Ga 在共掺杂晶体中分别呈现 -3 价和 $+3$ 价, 同时在禁带中分别引入受主能级和施主能级. 对于构型 I, N 原子与 Ga 原子产生复合作用, 载流子被束缚在禁带的受主能级和施主能级中, 局域性特征明显, 使晶体的导电性相对较弱. 然而对于构型 II, 除了 N 原子与 Ga 原子产生复合作用以外, N 原子还可以接受从价带跃迁的电子, 使价带产生非局域化空穴载流子, 从而提高了晶体的导电性, 更有利于实现 p 型化.

图 4 还显示, 构型 II 具有相对构型 I 更宽的带隙, 这与构型 II 表现的更好的导电性和 p 型掺杂并不矛盾. 因为在 p 型共掺杂结构中, 载流子的跃迁主要发生在价带顶与受主能级之间, 其宽度决定了晶体导电性的强弱. 因此, 本文不考虑带隙变化对导电性的影响.

在构型 I 中, N 占据 O 位后多吸收一个电子, 就会形成一个局域负电中心; 而 Ga 取代了 Zn 后多放出一个电子, 形成一个局域正电中心, 局域的正负电中心之间会产生一个局域的极化场, 同时会有强烈的相互吸引势存在, 这也是我们前面讲到的共掺杂构型体积变小的原因. 局域极化场可分解为平行和垂直 c 轴的两个分量, 而 ZnO 的自极化场方向

是在平行 c 轴的方向上, 因此局域极化场平行 c 轴方向的分量将对能带中价带顶的分裂起主要作用.

在构型 II 中, 由于两个 N 原子分别对 Ga 形成方向不同的两个局域极化场, 在平行 c 轴的分量上方向相反, 因此两个局域极化场的共同作用效果是使整体的局域极化场减弱, 原子间的轨道杂化加剧, 有效地增强了各个原子上的非局域化载流子, 提高了载流子浓度. 在构型 I 中, 相对较强的局域极化场使其具有更高的稳定性, 这与前面晶体总能的计算结果相一致.

4. 结 论

采用第一性原理的超软赝势方法, 研究了纤锌矿 ZnO 及 N-Ga、2N-Ga 掺杂情况下几何结构、能带、电子态密度. 结果显示, N 原子的 $2p$ 态与 Ga 原子的 $3d$ 态之间强烈的相互吸引势使共掺杂构型, 特别是 N-Ga 构型具有更稳定的结构. 研究发现: 构型 I 和 II 的费米能级不同程度地进入价带顶, 表现出了良好的 p 型化和导电性. 与 N-Ga 构型相比, 共掺杂 2N-Ga 的 ZnO 结构提高了载流子浓度, 非局域化特征明显, 对 ZnO 结构 p 型掺杂的实现有重要意义.

- [1] Gupta A ,Verma N K ,Bhatti H S 2007 *J. Low Temp. Phys.* **147** 49
- [2] Yoshino K ,Hata T ,Kakeno T ,Komaki H ,Yoneta M ,Akaki Y ,Ikari T 2003 *Phys. Stat. Sol. (c)* **0** 626
- [3] Zhang J K ,Deng S H ,Jin H ,Liu Y L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5371 (in Chinese) [张金奎、邓胜华、金 慧、刘悦林 2007 物理学报 **56** 5371]
- [4] Mujdat C ,Yasein C ,Saliha I 2007 *Phys. Stat. Sol. (c)* **4** 1337
- [5] Yamamoto T ,Katayama-Yoshida H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* Part2 **38** 166
- [6] Lin Z S ,Wang Z Z ,Chen C T ,Li M X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 (in Chinese) [林哲帅、王志中、陈创天、李明宪 2001 物理学报 **50** 1145]
- [7] Zhang S ,Peng L M ,Chen Q ,Du G H ,Dawson G ,Zhou W Z 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 256103
- [8] Yo J I ,Akio W 2004 *J. Mater. Sci. : Mater. Electr.* **15** 743
- [9] Jin X L ,Lou S Y ,Kong D G ,Li Y C ,Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联、娄世云、孔德国、李蕴才、杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [10] Duan M Y ,Xu M ,Zhou H P ,Shen Y B ,Chen Q Y ,Ding Y C ,Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [11] Shen Y B ,Zhou X ,Xu M ,Ding Y C ,Duan M Y ,Linghu R F ,Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周 勋、徐 明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [12] Zhou C J ,Kang J Y 2006 *Chin. J. Lumin.* **27** 917 (in Chinese) [周昌杰、康俊勇 2006 发光学报 **27** 917]
- [13] Pan C J ,Pong B J ,Chou B W ,Chi G C ,Tu C W 2006 *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** 611

First-principle study of N ,Ga codoped p-type ZnO

Zhao Hui-Fang Cao Quan-Xi Li Jian-Tao

(School of Technical Physics ,Xi'dian University ,Xi 'an 710071 ,China)

(Received 14 November 2007 ; revised manuscript received 26 January 2008)

Abstract

The geometric structure ,band structure and density of state of pure and N-Ga ,2N-Ga codoped wurtzite ZnO have been investigated by first-principles ultrasoft pseudopotential method in the generalized gradient approximation. The calculation results show that the codoped structure N-Ga has better stability. Our work indicates that ,the carrier concentration is increased in the 2N-Ga codoped configuration where the delocalized features are obvious ,and this structure is more in favor of the formation of p-type ZnO.

Keywords : ZnO , first-principles , p-type codoping

PACC : 7115M , 7115H