

ZnO 极性表面及其 N 原子吸附机理的第一性原理研究*

李 琦 范广涵[†] 熊伟平 章 勇

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2009 年 8 月 29 日收到; 2010 年 1 月 15 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理赝势法计算了 ZnO 极性表面的几何结构和电子结构特性, 对比分析了 ZnO (0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面结构弛豫、能带结构、电子态密度及 N 吸附 ZnO 极性表面的形成能情况. 计算结果表明: 相对于 ZnO(0001) 表面, ZnO(000 $\bar{1}$) 表面受结构弛豫影响更加明显, 而 ZnO(0001) 表面完整性更好. 相对于体相 ZnO 结构, ZnO(0001) 表面的能带带隙变窄, 同时价带顶附近能级非局域性增强使晶体表面的导电性能变得更好; 而 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面的能带带隙变宽, 由于 O²⁻2p 态的存在, 使价带顶附近出现了空能级, 在热激发作用下, 体内电子易向这些能级跃迁从而在表面形成电子聚集使表面带负电. 同时还发现 N 原子吸附在 ZnO(0001) 表面面心位置的情况最稳定, 而嵌入位在表面第一层处的形成能最低, 因此 N 原子易集中于表面层中, 而不是占据体内位置.

关键词: 密度泛函理论, 第一性原理, ZnO 极性表面, N 吸附

PACC: 7115M, 7115H, 7320A

1. 引 言

II-VI 族半导体 ZnO 是继 GaN 之后又一种新型的直接带隙宽禁带氧化物半导体材料, 在常温常压下其能隙 $E_g = 3.37$ eV, 相比于其他宽禁带半导体, ZnO 有较大的激子束缚能, 室温下其束缚能为 60 meV^[1]. 因此, ZnO 是一种在紫外^[2] 和蓝光^[3] 发射方面很有发展前途的新型光电子材料, 在半导体发光二极管、激光二极管、太阳能电池、紫外半导体激光器等领域具有广阔的应用前景. 在自然界中, ZnO 晶体是以纤锌矿结构存在的, 并且在 c 轴方向产生 Zn 极性和 O 极性, 这种极性对 ZnO 晶体的化学、光学及其电学特性产生极大的影响^[4-7]. 也有报道认为, ZnO 晶体掺杂效率同样受表面极性的影响, 特别是对 p 型 ZnO 掺杂更易受到表面极性的影响^[8], 因此, ZnO 极性表面是电学及光电器件设计的一个重要考虑因素. 人们也开始越来越关注 ZnO 表面对晶体特性带来的影响. Nishidate 等^[9] 通过第一性原理研究了 Mg 和 B 原子吸附 ZnO 极性表面的迁移情

况, Wang 等^[10] 对 H 原子吸附在 ZnO(10 $\bar{1}0$) 表面诱发金属性进行了研究; Park 等^[11] 提出用 Cr 化合物控制 ZnO 极性生长的简易方法, 从而为实验上获得两种极性表面提供了实验依据. Chevtchenko 等^[12] 在实验上对 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面进行了对比研究, 发现这两种极性的晶体性质差异很明显. 但是由于工艺条件的限制, 清洁表面难以制得或者其稳定性难以保证, 从而使 ZnO 极性表面的作用机理研究很少. 鉴于此, 本文将通过第一性原理计算, 从理论上系统地探讨 ZnO 极性表面的几何结构及其电子特性, 从而更好地预测了 ZnO 极性表面的性质.

本文的计算是基于密度泛函理论 (DFT), 采用第一性原理赝势法, 从理论上对 ZnO 极性表面的几何结构和电子结构进行了优化计算, 得到了两种 ZnO 极性表面的结构弛豫、能带结构和电子态密度情况, 并深入研究了 ZnO 极性表面对体系能带带隙、导电性能及其 p 型掺杂的影响. 同时, 我们通过对比 N 原子在 ZnO(0001) 表面不同吸附位置和在不同表面层中不同嵌入位置的形成功能进行对比分析, 得到了 N 吸附 ZnO 表面时的吸附机理.

* 广东省关键领域重点突破粤港合作计划 (批准号: 2007A010501008) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 2007498351).

[†] 通讯联系人. E-mail: gfan@scnu.edu.cn

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

体相 ZnO 是六方纤锌矿结构,属于 $P63/mc$ 空间群,对称性为 $C6V_4$,晶格常数 $a = b = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 其中 $c/a =$

1.602,较理想的六角密堆积结构($c/a = 1.633$)稍小. c 轴方向的 Zn—O 键键长为 0.1999 nm ,其他方向为 0.1992 nm ,其晶胞由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积反向套构而成. ZnO 原胞包含 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子,本文计算中采用 8 个原胞构成的超晶胞,结构如图 1(a)所示.再对体相超晶胞作切面,分别得到了 ZnO(0001)和 ZnO(000 $\bar{1}$)表面结构,如图 1(b)和(c)所示.

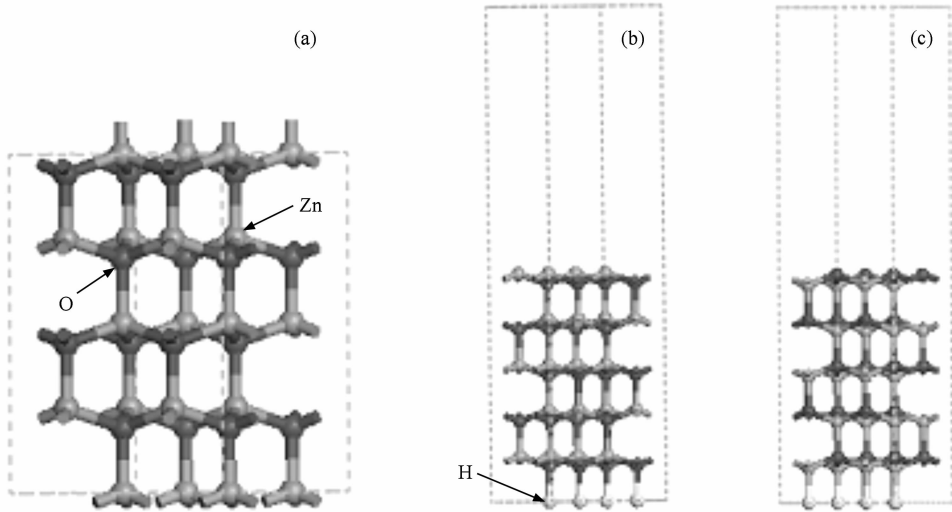


图 1 ZnO 晶胞结构示意图 (a) 体相 ZnO 晶胞侧视图, (b) ZnO(0001) 2×2 表面体系透视图, (c) ZnO(000 $\bar{1}$) 2×2 表面体系透视图

2.2. 计算方法

本文计算工作是由基于 DFT 的从头算量子力学程序 CASTEP^[13]来完成的.在晶体周期性势场中,采用三维周期性边界条件,将多电子体系用平面波函数展开表示,为尽量减少平面波基个数,我们采用超软赝势^[14]来描述离子实与价电子之间的相互作用,选取 Zn 原子、O 原子和 N 原子的价电子组态分别为 $O2s^2 2p^4$, $Zn3d^{10} 4s^2$ 和 $N2s^2 2p^3$.在倒易的 K 空间中,平面波截止能选取为 340 eV ,交换-关联能采用 Perdew, Burke 和 Ernnerhof^[15]的广义梯度近似(GGA-PBE)法.系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkors-Park^[16]方案来选择 K 网格点为 $4 \times 4 \times 1$,以保证体系能量和构型在完备平面波基水平上收敛.权衡计算精度和计算能力,我们采用 5 个 ZnO 双分子层外加 1.5 nm 的真空层作为超晶胞模型,结构优化测试结果显示这样的超晶胞可以较好地模拟 ZnO 表面结构.令表面三个双分子层可弛豫,而后两个分子层被固定.同时为了防

止下底部原子对表面吸附原子的影响,我们使用 H 原子钝化底部原子,结构如图 1(a)和(b)所示.在自洽场计算中,我们采用 Pulay 密度混合法,每个原子的自洽场设为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$,在对模型结构进行优化中采用 BFGS 算法^[17],原子间的相互作用力不大于 0.005 eV/nm ,每个原子能量的收敛标准设置为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$,原子的最大位移收敛标准设为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$.计算过程中同时对这三个收敛参数进行优化,结构优化完成的标志是三个参数均达到或优于收敛标准.

我们对 N 原子在 ZnO(0001)表面不同吸附位置和在不同嵌入位置的形成能 E_f 分别进行了计算, E_f 的计算公式^[9]为

$$E_f = E_{\text{tot}} - E_{\text{slab}} + \sum \Delta n_i \mu_i, \quad (1)$$

式中 E_{tot} 是吸附和嵌入 N 原子后的 ZnO 表面体系总能量, E_{slab} 是 ZnO 清洁表面体系总能量, μ_i (i 代表 N 原子和 O 原子) 分别是 N 原子或 O 原子的化学势,根据吸附和嵌入的不同情况, Δn_i 分别对应为 1, 0 和 -1.

3. 结果及讨论

3.1. 体相 ZnO 的计算结果与分析

为了便于对比分析 ZnO 极性表面的特性,我们首先对体相 ZnO 晶体进行几何结构优化,优化后的晶胞参数如表 1 所列.

表 1 体相 ZnO 晶体的晶胞参数

	计算值	实验值
a/nm	0.6599	0.6498
c/nm	1.0631	1.0412
c/a	1.611	1.602
V_0/nm^3	0.4002	0.3807

从表 1 可以看出,经优化后得到的体积 V_0 与实验值的偏差约为 5.1%, c/a 值为 1.611,与实验值 (1.602) 符合很好,说明优化后的晶胞整体形状保持较好.几何结构优化后计算了体相 ZnO 晶体的能带结构、总态密度和分波态密度,计算结果如图 2 和图 3 所示.

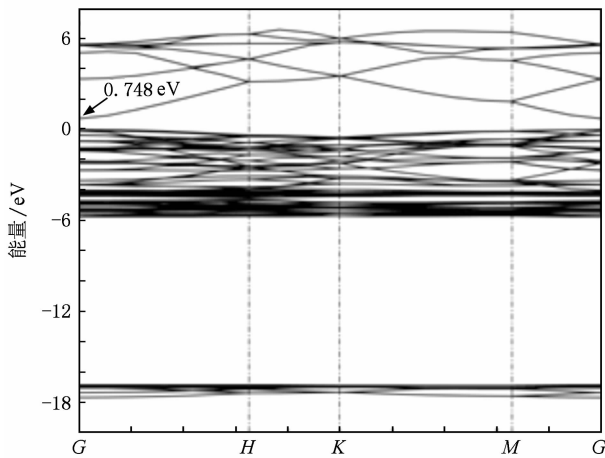


图 2 体相 ZnO 的能带结构

从图 2 可以看出, ZnO 的价带基本上可以分为两个区域,即 $-5.887 \sim -4.016$ eV 的下价带区、 $-4.110 \sim 0$ eV 的上价带区.结合图 3 可以知道: ZnO 下价带区主要分布 Zn3d 态电子,也有小部分来自 O2p 态电子;而上价带区主要是分布 O2p 态电子,因此价带顶主要由 O2p 态决定. ZnO 的导带部分主要来源于 Zn4s 态电子. ZnO 晶体的带隙宽度主要由 O2p 的高能电子态和 Zn4s 的低能电子态共同

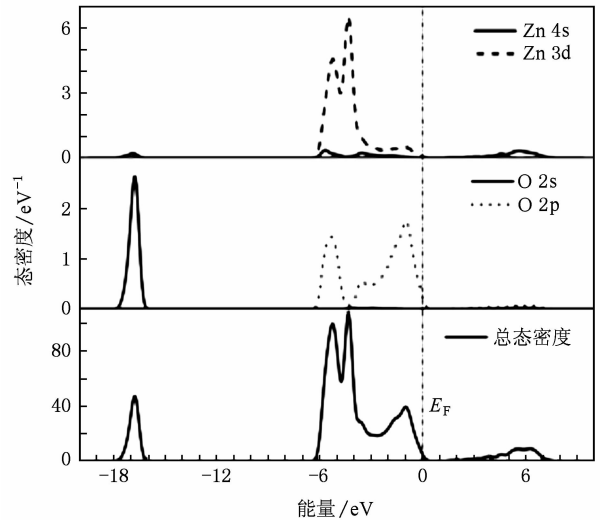


图 3 体相 ZnO 总态密度和分波态密度

决定.本文计算的带隙 $E_g = 0.748$ eV,与其他文献报道的 DFT 计算值(如文献[18]为 0.804 eV,文献[19]为 0.73 eV,文献[20]为 0.80 eV)一致,但是与实验值 (3.37 eV) 相比明显偏低.这主要是由于广义梯度近似和局域密度近似都存在 E_g 计算值偏低的普遍性问题.对 ZnO 晶体而言,主要是由于交换关联势的选择,计算中 Zn3d 态对上价带的贡献达到 20%—30%^[21],相对于实验结果中的 9%^[22],过高地估计了 Zn3d 的能量,造成 Zn3d 与 O2p 相互作用的增大,结果使价带带宽增大,致使带隙偏低.但是本文更为关注的是 ZnO 极性表面的几何结构、电子结构及其吸附情况的相对变化,文中所有计算的基数都是相同的,因此计算结果的绝对值偏低对本文的分析没有影响.

3.2. ZnO 表面结构弛豫

我们对 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面(图 1) 分别进行了晶胞优化,优化后的结构如图 4 所示.

根据优化后的结构,我们分别得到 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面双分子层的层厚和层与层之间的层间距,结果如表 2 和表 3 所列.从表 2 中可以看出,相对于体相双分子层的层厚, ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面附近若干个双分子层均有压缩弛豫,但是这种压缩弛豫随着原子层的深入迅速向体相层厚接近,说明这种弛豫仅对表面附近双分子层影响较大,而对更深的双分子层的弛豫是可以忽略的.从 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面弛豫的比较中又可以发现, ZnO(000 $\bar{1}$) 表面弛豫更加明显,我们认为

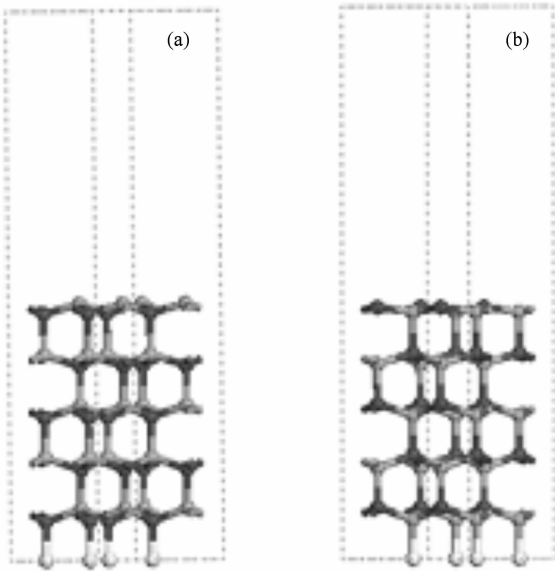


图4 ZnO(0001) 2×2 表面和 ZnO(000 $\bar{1}$) 2×2 表面优化后的结构透视图 (a) ZnO(0001) 2×2 表面, (b) ZnO(000 $\bar{1}$) 2×2 表面

这是由于在第一层双分子层中形成的库仑力作用的强弱不同引起的. ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面的终端原子分别为 Zn 原子和 O 原子, 由于终端原子价键的断裂, 在表面形成悬挂键, 使得未配对的价电子不稳定. Zn 原子的电负性比 O 原子小得多, 说明 Zn 原子容易失去电子, O 原子则容易得到电子. 对于 ZnO(0001) 表面, 终端 Zn 原子上未配对的不稳定价电子容易向体内转移使其带正电, 同时层内的 O 原子带负电, 从而在第一双分子层形成电矩, 产生库仑力作用, 使得表面层发生纵向弛豫. 同理, ZnO(000 $\bar{1}$) 表面也发生弛豫现象, 由于表面终端 O 原子形成的极性电荷更强, 从而使 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面弛豫更加明显. 从表 3 可以知道, ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面, 双分子层之间的间距都增大了, 而

表 2 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面双分子层的层厚

	第一层	第二层	第三层	体相层厚
ZnO(0001) 双分子层 层厚/nm	0.0549	0.0602	0.0623	0.0646
ZnO(000 $\bar{1}$) 双分子层 层厚/nm	0.0445	0.0596	0.0640	0.0646

表 3 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面双分子层之间的层间距

	第一层与 第二层	第二层与 第三层	第三层与 第四层	体相双分 子层与层
ZnO(0001) 表面层 层间距/nm	0.2082	0.2042	0.2024	0.2010
ZnO(000 $\bar{1}$) 表面层 层间距/nm	0.2114	0.2049	0.2031	0.2010

且越接近表面双分子层之间的间距越大. 我们认为这是表面形貌变差的微观反应, 通过进一步分析可知, ZnO(000 $\bar{1}$) 表面形貌更差. 综上所述, 相对于 ZnO(0001) 表面, ZnO(000 $\bar{1}$) 表面受表面弛豫影响更大, 表面完整性更差, 从而使得具有 (0001) 表面的 ZnO 更易得到好的晶体质量, 这和文献[23, 24] 报道的实验结果相符.

3.3. ZnO 表面能带及态密度

根据优化后的晶体结构, 我们分别计算了 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面的总电子态密度和能带结构. 通过与体相 ZnO 的能带结构(图 2) 进行比较后发现, ZnO(0001) 表面能带(图 5(a)) 的带隙宽度(0.373 eV) 减小了. 这是由于表面的存在, 在价带顶和导带底形成了新的能级, 而且该能级起伏比较大, 说明处于这个带中的电子有效质量较小, 非局域性较强, 将有利于电子在表面的扩展. 因此, 我们认为 ZnO(0001) 表面的电阻率相对体内更小, 从而导电性能将变得更好. 而 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面能带(图 5(b)) 的带隙宽度(1.134 eV) 却有所增加. 这是由于表面的存在使得导带顶向高能端移动, 而且在价带顶形成的能级很窄, 在该带中的能带局域性强, 电子有效质量大, 不利于导电, 但是费米能级 E_F 在价带顶下方, 使价带顶处形成了空穴集聚, 从而使清洁 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面显示 p 型.

结合以上对 ZnO 表面结构的分析, 我们仅对第一层双分子层的分波态密度作进一步分析, 结果如图 6(a) 和 (b) 所示. 对于 ZnO(0001) 表面, 在价带顶形成新的能态峰主要是 O2p 态的贡献, 而导带底新的能态峰则是 Zn4s 的贡献, 而且形成的能态峰平展, 非局域性好, 从而有利于导电, 这和上面能带的分析一致. 从微观的角度考虑, 我们认为这主要是由于表面价键突然中断, 使 Zn 原子形成悬挂键. 同时, 由于 Zn 原子电负性相对 O 原子较小, 容易失去电子形成 Zn^{2+} , Zn^{2+} 从导带分裂出来形成略低于导带底的受主能级, 进而与导带底杂化, 使导带底向低能端移动; 而 O 原子则得到电子形成 O^{2-} , O^{2-} 从价带分裂出来形成略高于价带顶的施主能级而使价带顶略有上移, 而且 Zn^{2+} 和 O^{2-} 存在吸引作用, 所以能带带隙变窄. 对于 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面, 由于表面终端 O 原子形成悬挂键, 使 O 原子未饱和, 从而对应 $O^{-}2p$ 态在价带顶引入了细窄的且未被完全电离的施主表面态峰, 形成了空的能级. 在一定的外

界条件下,体内的电子在热激发作用下容易向表面这些空着的能级跃迁,在表面层集聚而易使表面层带上负电,这和实验中观察的结果一致^[25].同时由于在体内引入了空穴,就更有可能在对具有(0001)

表面的 ZnO 晶体进行掺杂时使之成为 p 型.而且由于表面 $O^- 2p$ 态在价带顶形成的空能级与 Zn4s 形成的导带底发生排斥占据了主导作用,使得导带向高能端移动,从而使能带带隙变宽.

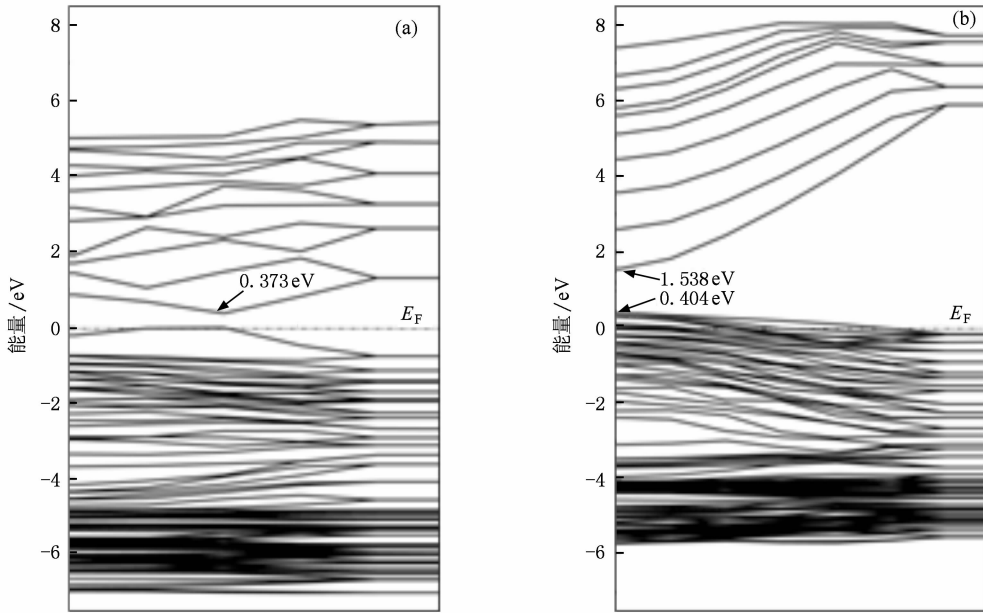


图5 ZnO(0001)表面和 ZnO(0001 $\bar{1}$)表面的能带结构 (a) ZnO(0001)表面, (b) ZnO(0001 $\bar{1}$)表面

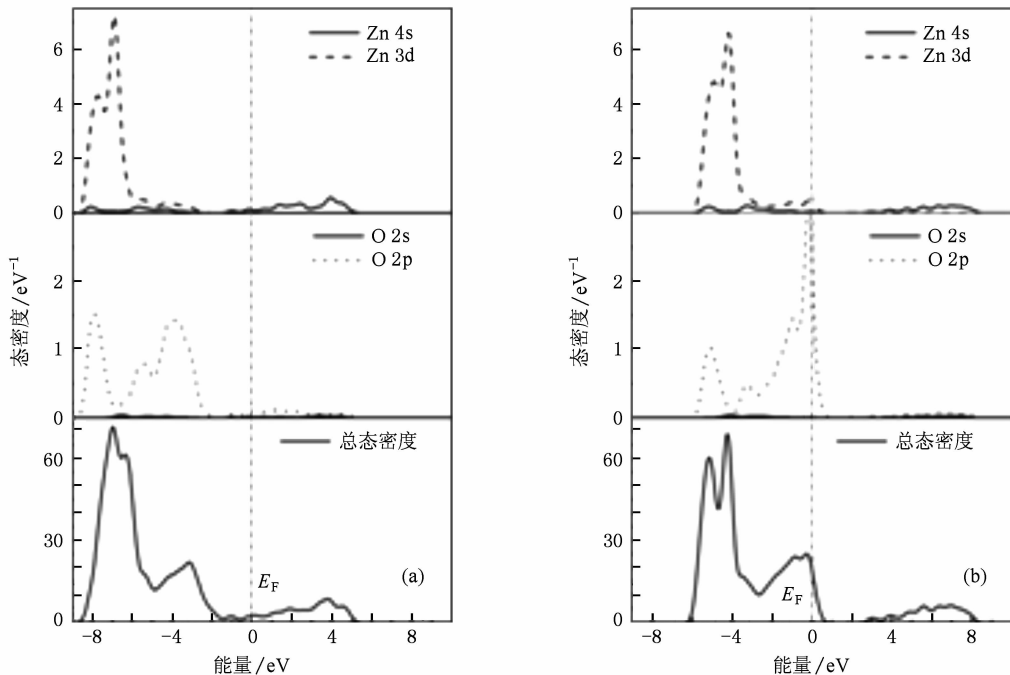


图6 ZnO(0001)表面和 ZnO(0001 $\bar{1}$)表面的总态密度和分态密度 (a) ZnO(0001)表面, (b) ZnO(0001 $\bar{1}$)表面

3.4. N 吸附及 N 嵌入 ZnO(0001) 表面

我们对 N 原子吸附 ZnO(0001) 2×2 表面的对

称性最高的四种静态位置(图 7(a))进行晶胞结构优化.由于这四种吸附位置都是在相同的体系中进行计算,因此计算得到的形成能具有可比性,根据

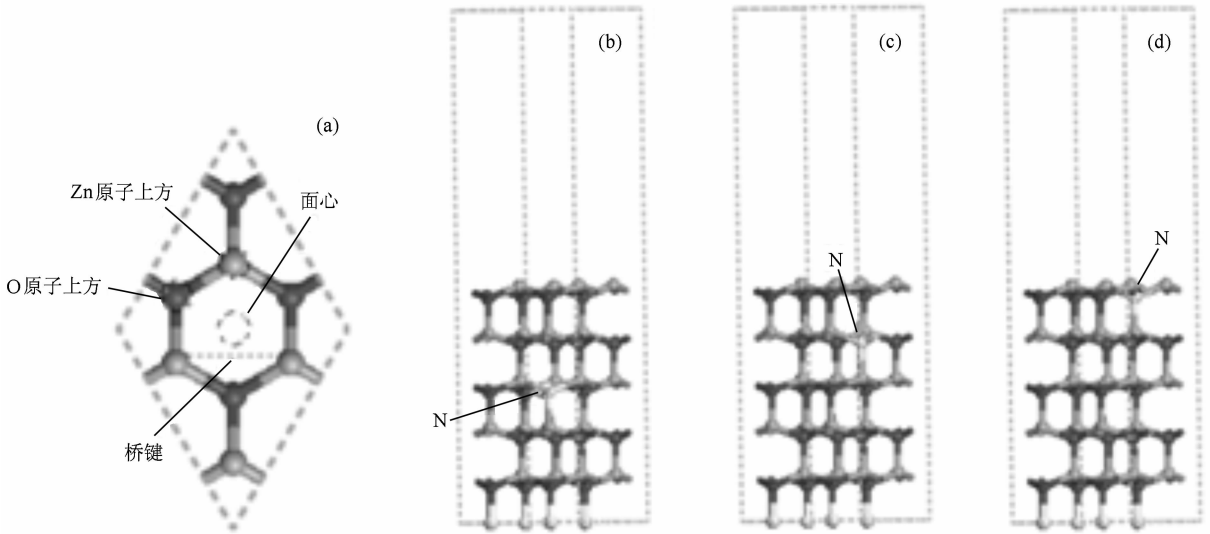


图7 N原子吸附及嵌入 ZnO(0001)表面不同位置示意图 (a) N原子吸附在 ZnO(0001) 2×2 表面, (b) N原子嵌入 ZnO(0001) 表面第三层, (c) N原子嵌入 ZnO(0001) 表面第二层, (d) N原子嵌入 ZnO(0001) 表面第一层

(1)式, 计算得到形成能的相对值如表4所列.

表4 N原子吸附在 ZnO(0001) 2×2 表面的四种位置的形成功能

	Zn 原子上方	桥键	O 原子上方	面心位置
形成能 E_f/eV	-3.929	-5.994	-6.009	-6.032

我们对 N 原子吸附在 ZnO(0001) 2×2 表面的四种位置的吸附能进行了比较分析. 相对于另外三种位置, N 原子吸附在 Zn 原子上方位置的吸附能最高, 因此 N 原子最不可能在 Zn 原子上方位置吸附. 而其他三种吸附位置的吸附能则相差不大, 因而 N 原子吸附在这三种位置上都是可能的. 而且 N 原子吸附在面心位置的吸附能最低, 因此 N 原子吸附在表面面心位置最稳定.

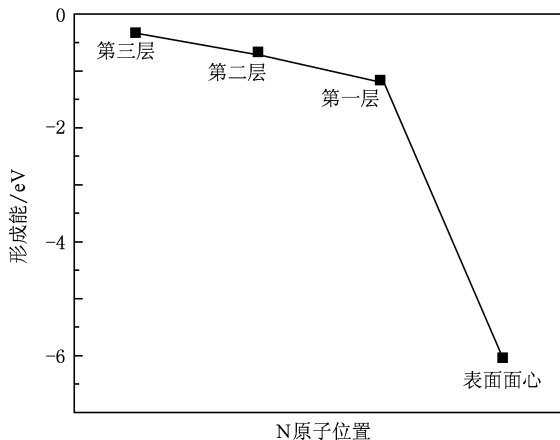


图8 N原子吸附与嵌入 ZnO(0001) 表面的形成功能

为了研究 N 原子在 ZnO 表面内的分布情况, 我们分别计算了 N 原子嵌入 ZnO 表面第三层、第二层、第一层的形成功能, 这三种结构分别如图 7(b), (c), (d) 所示. 根据(1)式计算得到的形成功能如图 8 所示.

从图 8 形成能的变化趋势可以看到, N 原子在第三层位置的形成功能最高, 而随着嵌入位置向表面移动, 形成功能逐渐降低. 相对而言, 吸附在表面的形成功能更低. 因此, 我们认为 N 原子更容易吸附在 ZnO(0001) 表面上, 其次是易集中于表面层中, 而不是占据体内位置.

4. 结 论

本文通过 DFT 平面波超软赝势法系统地研究了 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面的晶格结构和电子特性. 对比分析 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面的晶格结构弛豫情况, 我们认为 ZnO(0001) 表面结构完整性更好. 然后分别计算得到 ZnO(0001) 和 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面的能带结构和态密度, 相对于体相 ZnO, ZnO(0001) 表面的能带带隙(0.373 eV)变窄, 同时由于价带顶附近能级非局域性增强使晶体表面的导电性能变得更好; 而 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面能带带隙(1.134 eV)变宽, 但在价带顶附近引入了空能级, 因此我们认为在热激发作用下, 体内电子容易向表面跃迁占据这些空能级, 从而使电子在表面聚集, 表面带负电. 同时, 由于在晶体内引入了空穴,

就有可能使具有(0001)表面的 ZnO 晶体能更好地进行 p 型掺杂而得到高的空穴浓度. 通过计算 N 原子吸附和嵌入 ZnO(0001)表面的形成能变化情况,

发现了 N 原子吸附在 ZnO(0001)表面面心位置的情况最稳定; 嵌入 ZnO(0001)表面时, N 原子易集中于表面层中, 而不是占据体内位置.

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Koyama S, Shen M Y, Goto T, Yao T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [2] Chang Y L, Zhang Q F, Sun H, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 (in Chinese) [常艳玲、张琦锋、孙 晖、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 2399]
- [3] Yang J J, Fang Q Q, Wang B M, Wang C P, Zhou J, Li Y, Liu Y M, Lü Q R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1116 (in Chinese) [杨景景、方庆清、王保明、王翠平、周 军、李 雁、刘艳美、吕庆荣 2007 物理学报 **56** 1116]
- [4] Matsui H, Saeki H, Kawai T, Sasaki A, Yoshimoto M, Tsubaki M, Tabata H 2005 *J. Vac. Sci. Technol.* B **22** 2454
- [5] Dong Y F, Fang Z Q, Look D C, Cantwell G, Zhang J, Song J J, Brillson L J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 072111
- [6] Hong S K, Hanada T, Ko H J, Chen Y, Imai D, Araki K, Shinohara M, Saitoh K, Terauchi M, Yao T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115331
- [7] Losurdo M, Giangregorio M M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 091901
- [8] Nakahara K 2004 *U. S. Patent* 7002179
- [9] Nishidate K, Yoshizawa M, Hasegawa M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035330
- [10] Wang Y, Meyer B, Yin X, Kunat M, Langenberg D, Traeger F, Birkner A, Woll C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 266104
- [11] Park J S, Hong S K, Minegishi T, Park S H, Im I H, Hanada T, Cho M W, Yao T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 201907
- [12] Chevtchenko S A, Moore J C, Özgür Ü, Gu X, Baski A A, Morkoç H, Nemeth B, Nause J E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182111
- [13] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [14] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 789
- [15] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [17] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [18] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 043709
- [19] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [20] Janotti A, Segev D, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 45202
- [21] Leontiev S A, Koshcheev S V, Devyatov V G, Cherkashin A E, Mikheeva E P 1997 *J. Struct. Chem.* **38** 725
- [22] Schröer P, Krüger P, Pollmann J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 6971
- [23] Wagner M R, Haboeck U, Zimmer P, Hoffmann A, Lautenschläger S, Neumann C, Sann J, Meyer B K 2007 *Proc. SPIE* **6474** 64740X
- [24] Bartel T P, Wagner M R, Haboeck U, Hoffmann A, Neumann C, Lautenschläger S, Sann J, Meyer B K 2008 *Proc. SPIE* **6895** 689502
- [25] Mariano A N, Hanneman R E 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 384

First-principles calculations of ZnO polar surfaces and N adsorption mechanism *

Li Qi Fan Guang-Han[†] Xiong Wei-Ping Zhang Yong

(*Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China*)

(Received 29 August 2009; revised manuscript received 15 January 2010)

Abstract

Structural and electronic properties of clean polar ZnO surfaces are studied by using the first-principles ultra-soft pseudo-potential approach to the plane wave, based on the density functional theory. Furthermore, the relaxations, bandstructures, and densities of states for ZnO(0001) and ZnO(000 $\bar{1}$) surfaces and the N adsorption for ZnO(0001) surface are studied. The calculation results reveal that the relaxation of ZnO(000 $\bar{1}$) surface is stronger than that of ZnO(0001) surface, so ZnO(0001) surface has a better integrity. Compared with the ZnO bulk, the ZnO(0001) surface has a narrow bandgap, and big conductivity due to the delocalizing characters. However, the bandgap of the ZnO(000 $\bar{1}$) surface widens, the empty energy levels appear near the top of bandgap due to the existence of O⁻2p states, and the body electrons transite easily to the surface, under the thermal excitation, and resulting in negative charges. We find that the face-centered site is the stablest adsorption position of ZnO(0001) surface, and the formation energy is lowest in the first layer when N atoms are embeded in the ZnO(0001) surface. Therefore, N atoms easily accumulate on the surface layer rather than occupy the positions in the body.

Keywords: density functional theory, first-principles, ZnO polar surfaces, N adsorption

PACC: 7115M, 7115H, 7320A

* Project supported by the Guangdong-HongKong Technology Cooperation Program, China (Grant No. 2007A010501008) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education, China (Grant No. 2007498351).

[†] Corresponding author. E-mail: gfan@scnu.edu.cn