

# Zn, O 共掺杂实现 p 型 AlN 的第一性原理研究\*

袁 焱<sup>1)2)</sup> 罗华锋<sup>1)</sup> 黄多辉<sup>1)2)†</sup> 王藩侯<sup>1)</sup>

1) (计算物理四川省高校重点实验室, 宜宾 644007)

2) (宜宾学院物理与电子工程系, 宜宾 644007)

(2010 年 10 月 12 日收到; 2010 年 11 月 3 日收到修改稿)

基于密度泛函理论(density functional theory), 采用第一性原理平面波超软赝势法, 研究了纤锌矿 AlN, Zn 掺杂和 Zn, O 共掺杂 AlN 的晶体结构、能带、电子态密度、差分电荷分布及电荷布居数. 计算结果表明: Zn, O 共掺杂方法中引入激活施主 O 原子, 能使受主能级向低能方向移动, 形成了浅受主能级. 同时, 受主能带变宽、非局域化特征明显、从而提高了 Zn 原子的掺杂浓度和系统的稳定性. Zn, O 共掺杂更有利于获得 p 型 AlN.

**关键词:** 第一性原理, AlN, 电子结构, p 型共掺杂

**PACS:** 71.15.Dx, 71.15.Mb

## 1. 引言

AlN 是 III-V 族化合物, 在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构, 属于直接带隙宽禁带半导体材料, 禁带宽度  $E_g = 6.2 \text{ eV}$ <sup>[1]</sup>. AlN 在诸多方面具有突出优异的物理化学性能, 是近年来半导体领域的研究热点, 具有广泛的应用前景. 如 AlN 具有很高的表面声速和良好的压电性质, 是 GHz 声表面波装置的优选压电材料<sup>[2]</sup>. 此外, 它的热稳定性和化学稳定性很好, 且具有高导热率、高电阻率和低介电损耗以及良好的电绝缘性, 因此可用于大规模集成电路、半导体模块电路、大功率器件理想散热材料和热传导装置, 同时 AlN 又是重要的蓝光、紫外发光材料<sup>[3-5]</sup>. 并且 AlN 还具有无毒性、无环境污染和生产成本相对低廉等优点, 是一种环保材料, 因而被广泛应用各种工业领域, 备受瞩目.

近年来, 研究人员对 AlN 薄膜以及不同元素掺杂的 AlN 薄膜进行了广泛深入的研究. 研究发现掺入的杂质可以使 AlN 的性能(如电导)发生显著改变, 从而得到更优异的性能. 如在 AlN 掺入 Si 元素可以实现强电导性能的 n 型材料<sup>[6]</sup>. 用 Mg, Zn, Cd 元素掺杂可以实现 p 型 AlN 材料<sup>[7-9]</sup>. 但对与目前来说 n 型掺杂剂相对较容易获得, p 型掺杂剂的掺杂效率很低. 这主要是因为受主活性较差, 固溶度

低以及本征缺陷的自补偿作用造成的. 从而制约了 AlN 材料在光电应用领域的研究<sup>[10]</sup>. 为了实现高效的 p 型 AlN, 人们对施主-受主共掺杂技术进行了研究<sup>[11-15]</sup>, 并且认为共掺杂技术有两大优点: 第一, 利用施主-受主之间的强吸引作用力来克服受主间的排斥作用力, 增加受主元素在 AlN 中的掺入量; 第二, 由于施主-受主之间的吸引作用, 形成“受主-施主-受主”的复合体, 可以降低受主能级并同时升高施主能级, 即使受主和施主能级同时浅化<sup>[16]</sup>. 在理论上, Wu<sup>[17]</sup>、高小奇<sup>[18]</sup> 等人利用第一性原理研究发现在 AlN 材料的 p 型掺杂中加入激活施主 O 原子可以有效的提高了受主掺杂元素 Mg 和 Cd 在 AlN 的固溶度. 然而有计算表明在 AlN 材料的受主掺杂中 Zn 更有利于 AlN 的 p 型掺杂<sup>[9]</sup>, 但是对于 Zn, O 共掺杂 AlN 的理论计算和分析却未见报道, 本文利用第一性原理赝势方法, 对 Zn, O 共掺杂 AlN 问题进行了研究, 并对其微观机理进行了细致的分析. 研究表明 Zn, O 共掺杂有助于实现 AlN 的 p 型掺杂.

## 2. 理论模型与计算方法

### 2.1. 理论模型

理想的 AlN 晶体是六方晶系纤锌矿结构, 属于

\* 四川省教育厅项目(批准号:09ZC048)和宜宾学院项目(批准号:2009Z17)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hdh912.student@sina.com

$P63mc$  空间群, 对称性为  $C_{6v-4}$ . 晶格常数  $a = b = 0.3112 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4982 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1.601$ <sup>[19]</sup>. 晶胞由两个 hcp(六方密堆积结构)子格子沿  $c$  轴平移套构而成. 本文中 AlN 晶体的超晶胞由 32 个原子组成, 是在 AlN 原胞的  $a, b, c$  基矢量方向扩展两个单位后得到  $(2 \times 2 \times 2)$  的超晶胞模型, 如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, AlN 中配位体是一个三角锥, 沿  $c$  轴方向 Al—N 键长稍大于其他方向的 Al—N 中键长. 其掺杂取代的超晶胞晶体结构模型如图 2 所示, 其中一个 O 原子取代 AlN 中的一个 N 原子, 其他 Zn 原子取代 O 原子周围的 Al 原子.

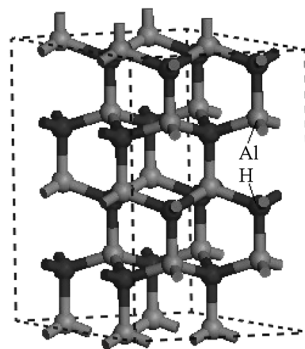


图 1 AlN 超晶胞

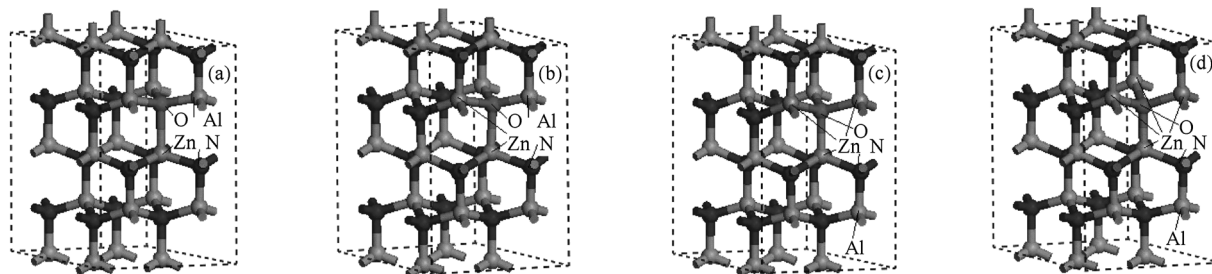


图 2 Zn, O 共掺 AlN 超晶胞 (a) Zn-O; (b) Zn<sub>2</sub>-O; (c) Zn<sub>3</sub>-O; (d) Zn<sub>4</sub>-O

## 2. 2. 计算方法

文中所有的计算工作均由 CASTEP<sup>[20]</sup> 软件包完成. CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package) 软件是一个基于密度泛函方法的从头计算量子力学程序: 在晶体周期性势场中, 采用周期性边界条件, 将粒子势用赝势替代, 将多电子体系用平面波基组展开, 为尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势(ultrasoft pseudopotential, USP)<sup>[21]</sup> 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 电子-电子相互作用的交换关联势采用 GGA-PBE<sup>[22]</sup> 近似法. 选取的价电子组态分别为 Al-3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, N-2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, Zn-3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>, O-2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. 平面波截断能为 380 eV, 全 Brillouin 区的积分计算采用 K 点网格为 5 × 5 × 3 的 Monkhorst-Park 方案, 迭代过程中的收敛精度为 5.0 × 10<sup>-6</sup> eV/atom, 每个原子上的力要求低于 0.1 eV/nm, 公差偏移小于 0.5 × 10<sup>-4</sup> nm, 应力偏差小于 0.02 GPa. 本程序对上述 4 个参数同时优化, 计算结果令人满意.

## 3. 计算结果与讨论

### 3. 1. 晶格结构和稳定性分析

为了确定掺杂对于结构稳定性的影响, 首先对未掺杂 AlN, Zn 单掺杂 AlN 和 Zn, O 共掺 AlN 进行结构优化, 计算结果列于表 1 中. 从表 1 中可以看出经优化后得到 AlN 晶格常数计算值与实验值相比较, 相对误差不超过 1.7%, 其计算结果与实验值符合较好. 这说明计算方法合理, 计算正确. 笔者计算得到的 AlN 直接带隙宽度  $E_g = 4.85 \text{ eV}$ , 这个结果比实验值偏小, 这主要是由于广义梯度近似(GGA)存在  $E_g$  计算值普遍偏低的问题, 对 AlN 晶体而言, 主要是由于理论本身高估了价电子 N 的 2s 与 2p 和 Al 的 3p 之间的排斥作用, 因此增大了价带带宽, 使得带隙偏低. 但这并不影响对于计算结果的理论分析. 本文计算的  $E_g$  较 Miwa 等<sup>[23]</sup> 计算的 4.09 eV 更接近实验值 6.2 eV. 从表 1 中还可以看出不同的掺杂体系相对于未掺杂

AlN 都出现了晶格膨胀,这主要是因  $Zn^{+}$  和  $Zn^{2+}$  的离子半径分别为 0.088 nm 和 0.074 nm, 均比  $Al^{3+}$  的离子半径 0.051 nm 大. 虽然  $O^{2-}$  的离子半径为 0.132 nm 比  $N^{3-}$  的离子半径 0.146 nm 小,但是 O 的电负性强于 N, 所以掺杂引起晶格常数增

大也是必然的. 从表中还可以看出  $Zn_1-O$  共掺杂 AlN 晶胞体积约比 Zn 掺杂 AlN 的小,但随着 Zn 含量的增加晶胞体积又开始变大,这主要是因为 Zn 原子的 3d 态与 O 原子的 2p 态之间强烈的相互吸引势引起的(这将在本文的后面讲到).

表1 晶格常数与带宽

	a/nm		c/nm		c/a		$V_0/nm^3$	$E_g/eV$	
	实验值 <sup>[19]</sup>	计算值	实验值 <sup>[19]</sup>	计算值	实验值 <sup>[19]</sup>	计算值	计算值	实验值 <sup>[1]</sup>	计算值
AlN	0.3112	0.3059	0.4982	0.4905	1.601	1.603	0.3181	6.2	4.85
AlN;Zn	—	0.3066	—	0.4949	—	1.614	0.3223	—	4.59
AlN;Zn <sub>1</sub> -O	—	0.3069	—	0.4934	—	1.608	0.3220	—	3.42
AlN;Zn <sub>2</sub> -O	—	0.3077	—	0.4978	—	1.618	0.3258	—	4.02
AlN;Zn <sub>3</sub> -O	—	0.3081	—	0.5011	—	1.626	0.3298	—	4.06
AlN;Zn <sub>4</sub> -O	—	0.3087	—	0.5052	—	1.637	0.3335	—	4.02

为了研究掺杂复合体在 AlN 中存在的稳定性,根据公式<sup>[17]</sup>

$$\Delta^{(n)} = E(Al_{16-n-1}Zn_{n+1}N_{15}O) + E(Al_{16}N_{16}) - E(Al_{15}Zn_1N_{16}) - E(Al_{16-n}Zn_nN_{15}O), \quad (1)$$

我们分别计算了 Zn 与复合体  $Zn_nO$  ( $n=0,1,2,3$ ) 形成复合体  $Zn_{n+1}O$  在 AlN 中结合能. 方程(1)中  $E$  为各掺杂体系在晶格结构优化后的总能量,如果  $\Delta^{(n)}$  的计算结果是负值,则掺杂复合体在 AlN 中能够稳定的存在的;如果  $\Delta^{(n)}$  的计算结果是正值,则掺杂复合体在 AlN 中是不能够稳定的存在的.  $\Delta^{(n)}$  的计算结果列于表 2 中. 从表中可以看出,单个 Zn 原子和 O 原子形成的复合体 Zn-O 掺杂 AlN 结合能最低,这主要是因为 O 原子电负性大于 N 原子,当 O 原子替换 N 原子后额外的电子首先对 Zn 原子起补偿作用. 如果在 AlN 中 Zn 原子的浓度大于 O 原子,多余的 Zn 原子会和 Zn-O 形成新的复合体  $Zn_2-O, Zn_3-O, Zn_4-O$ . 这些复合体的形成依赖于 Zn 原子和 O 原子在 AlN 中的比率. 从计算结果来看  $\Delta^{(n)}$  都是负值,可见掺杂复合体能够在 AlN 中稳定存在,这说明 Zn<sub>n</sub>O 共掺杂 AlN 可以提高 Zn 的固溶度.

表2 Zn 与复合体  $Zn_nO$  形成复合体  $Zn_{n+1}O$  的结合能  $\Delta^{(n)}$

n	0	1	2	3
$\Delta^{(n)}/eV$	-4.92	-0.58	-0.09	-0.05

### 3.2. 电子结构分析

#### 3.2.1. 纯净 AlN 和 Zn 掺杂 AlN 的电子结构

为了与 Zn<sub>n</sub>O 共掺杂 AlN 是电子结构相比较.

我们首先对纯净 AlN 和 Zn 掺杂 AlN 的能带结构和态密度进行了详细的计算. 图 3 为 AlN 是能带结构图和态密度图. 对于 AlN 的电子结构以前有很多文献对此作过详细的分析<sup>[9,12,24]</sup>, 在这里我们就不再做具体的讨论.

图 4 为 Zn 掺杂 AlN 的能带结构和态密度图,从图中可以看出由于 Zn 掺杂,费米能级进入价带顶,形成简并态. Zn 掺杂使得 AlN 价带顶附近出现了多余的空穴载流子. 从态密度图中可以看出,位于价带顶和费米能级附近的峰值主要是由 Zn 的 3d 和临近 N 的 2p 态电子轨道杂化形成的. 经对比分析发现,AlN 掺入 Zn 原子后,临近 Al 原子态密度变得弥散,并向高能方向展开,可见 Zn 掺杂可以实现 p 型 AlN. 但由于杂质能级中空穴载流子间的相互排斥效应使得空穴载流子局域于价带顶,从而在费米能级附近形成了一窄的深受主能级,这便使得空穴载流子数在邻近原子中的费米能级附近大大增加,造成相互排斥作用能升高,掺杂浓度低,不稳定. 同时, AlN 的本征缺陷使得它具有自补偿现象,所以用纯 Zn 掺杂是很难得到理想的 p 型 AlN.

#### 3.2.2. Zn<sub>n</sub>O 共掺杂 AlN 的电子结构

本文研究的 Zn<sub>n</sub>O 共掺杂 AlN 的掺杂体系是保持 O 原子的含量不变,只改变 Zn 原子的含量的情况下 AlN 的电子结构. 而不同的掺杂体系会产生不同的晶体局域场,就此会对 AlN 的能带结构产生不同的影响. 本文详细计算了不同的掺杂体系的能带以此做比较,如图 5 所示. 从图中可以看出不同的掺杂体系的费米能级都进入价带顶,形成简并态. 使

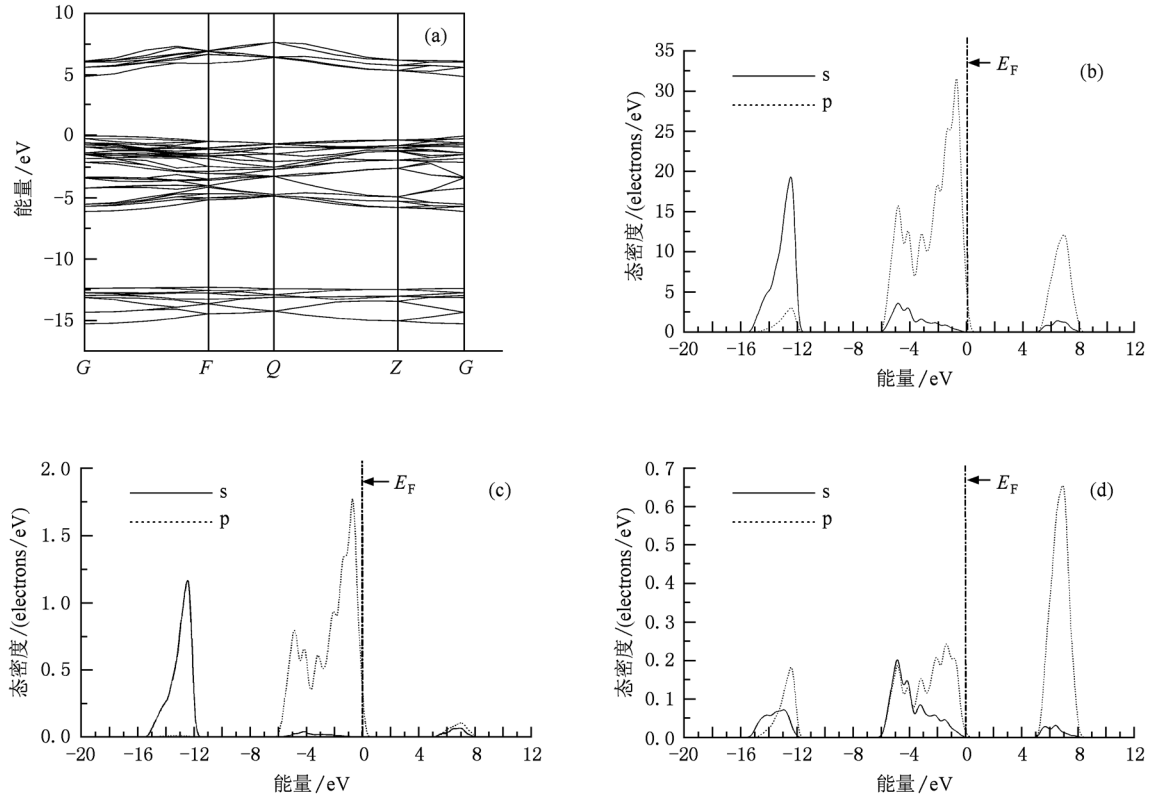


图3 AlN 的能带结构和分波态密度图 (a) 能带结构; (b) AlN 的分波态密度图; (c) N 的分波态密度图; (d) Al 的分波态密度图

得 AlN 价带顶附近出现了多余的空穴载流子. 图 5 (a) 是单个 Zn 原子和 O 原子共掺杂 AlN, 由于 Zn 原子和 O 原子在掺杂体系中呈现相同数量的正负价态, 同时在禁带中分别引入受主能级和施主能级, Zn 原子和 O 原子会产生复合作用, 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. 并且 O 原子和 Zn 原子在分别替代 N 原子和 Al 原子后形成正负带电中心, 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 Zn<sub>1</sub>-O 共掺杂 AlN 晶胞体积约比 Zn 掺杂 AlN 的小的原因. 图 5 (b), (c), (d) 分别是 Zn<sub>2</sub>-O, Zn<sub>3</sub>-O, Zn<sub>4</sub>-O 共掺杂 AlN, 对于这几种掺杂体系, Zn 原子和 O 原子会产生复合作用外, 多余的 Zn 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. 并且随着 Zn 原子掺杂数量的增加, Zn 原子会和 O 原子会产生不同方位的局域极化场, 不同方位的局域极化场会相互作用, 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. 这样更有利于 AlN 实现 p 型化. 这也是前面讲到的随着 Zn 含量的增加晶胞体积又开始变大的原因. 从图 5 中和前面表一中还显示, Zn<sub>2</sub>-O, Zn<sub>3</sub>-O, Zn<sub>4</sub>-O 共掺杂 AlN 体系的带隙宽度明显大于 Zn<sub>1</sub>-O 掺杂 AlN 体系的带隙宽度, 但这并不影响晶体共掺杂体系的导电性能的提高, 因为在掺杂体系中载流子主要是在价带顶与受主能级之间跃迁, 其之间的宽度影响晶体共掺杂体系的导电性能, 而带隙变化不起绝对性作用, 所以本文不再考虑带隙变化对晶体共掺杂体系的导电性能的影响.

图 6 是 Zn, O 共掺杂 AlN 的态密度图, 从图中可以看出不同掺杂体系的态密度图大体相似, 只是随着 Zn 原子含量的不同引起掺杂体系的能量和峰值的分布不同. 为了与 Zn 单掺杂做对比, 我们还计算了 Zn-O 共掺杂 AlN 中杂质原子的态密度图, 如图 7 所示. 从图 7 (a) 中可以看出在能带图中 -17 eV 附近出现的一条能带主要是由 O 原子的 2s 态提供的. 从图 6 (a) 中看到 Zn-O 共掺杂 AlN 在价带顶引入的很窄的具有很强局域性的杂质能级, 主要是由图 7 中 Zn 原子的 3d 态和 N 原子的 2p 电子轨道杂化增强的结果, 而在下价带主要是 Zn 原子的 3d 态

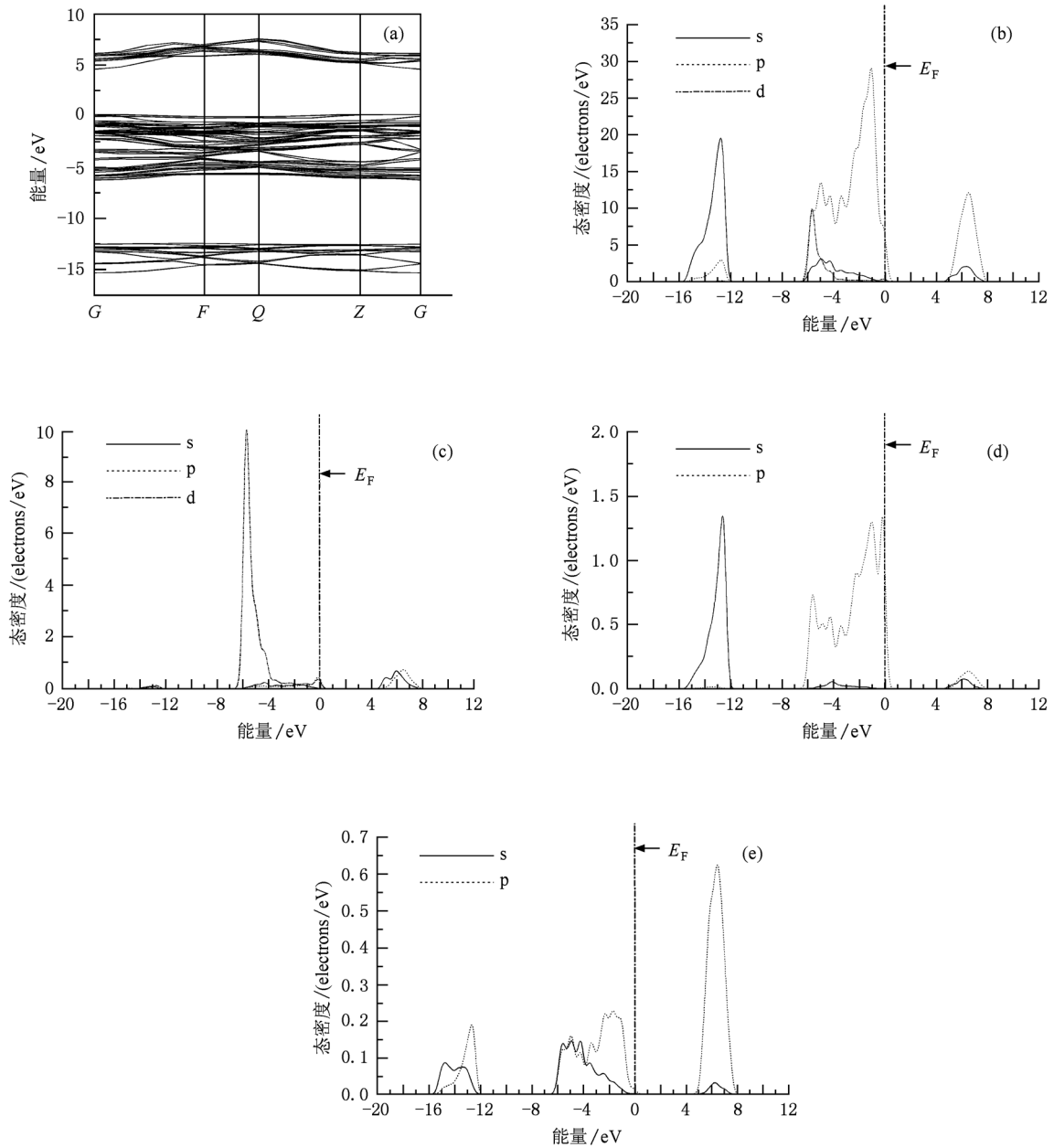


图4 Zn 掺杂 AlN 的能带结构和分波态密度图 (a) 能带结构; (b) Zn 掺杂 AlN 的分波态密度图; (c) Zn 的分波态密度图; (d) Zn 最邻近 N 的分波态密度图; (e) Zn 次邻近 Al 的分波态密度图

和 O 原子的 2p 电子轨道杂化的结果. 对比图 4(c) 和图 7(b), 可以看出当掺入 O 原子后, Zn 原子的态密度比单掺 Zn 的态密度图有所展宽, 并且在费米能级附近的峰值有明显的降低, 可见 O 原子的加入使得 Zn 原子的 3d 态和临近 N 原子的 2p 电子轨道杂化增强, 轨道重叠加剧, 相互排斥效应减弱, 有效地增强了各个原子上的非局域化载流子, 从而对 Zn 原子起到激活的作用. 并且在掺杂复合体中受主 Zn 原子的 3d 态与激活施主 O 原子的 2p 态之间强烈的相互吸引势会克服了受主之间排斥势的影响, 引

起带隙中杂质能级的变化, 降低了受主能级, 提高了施主能级. 通过表一对比可以得到由于 O 原子的掺入使得带隙比只掺 Zn 原子时有所减小, 但上价带有所展宽, 从而可以有效的提高受主的掺杂浓度, 实现 AlN 的 p 型化. 可见激活施主不是 p 型材料的有效复合中心, 而是对受主掺杂起激活效应, 可有效地提高受主掺杂浓度和系统的稳定性. 再对比图 6 中不同掺杂体系的态密度图, 随着 Zn 原子含量的增加, 掺杂 AlN 的价带向高能方向移动, 在价带顶产生的态密度峰更高, 提供给单位能量空间的电

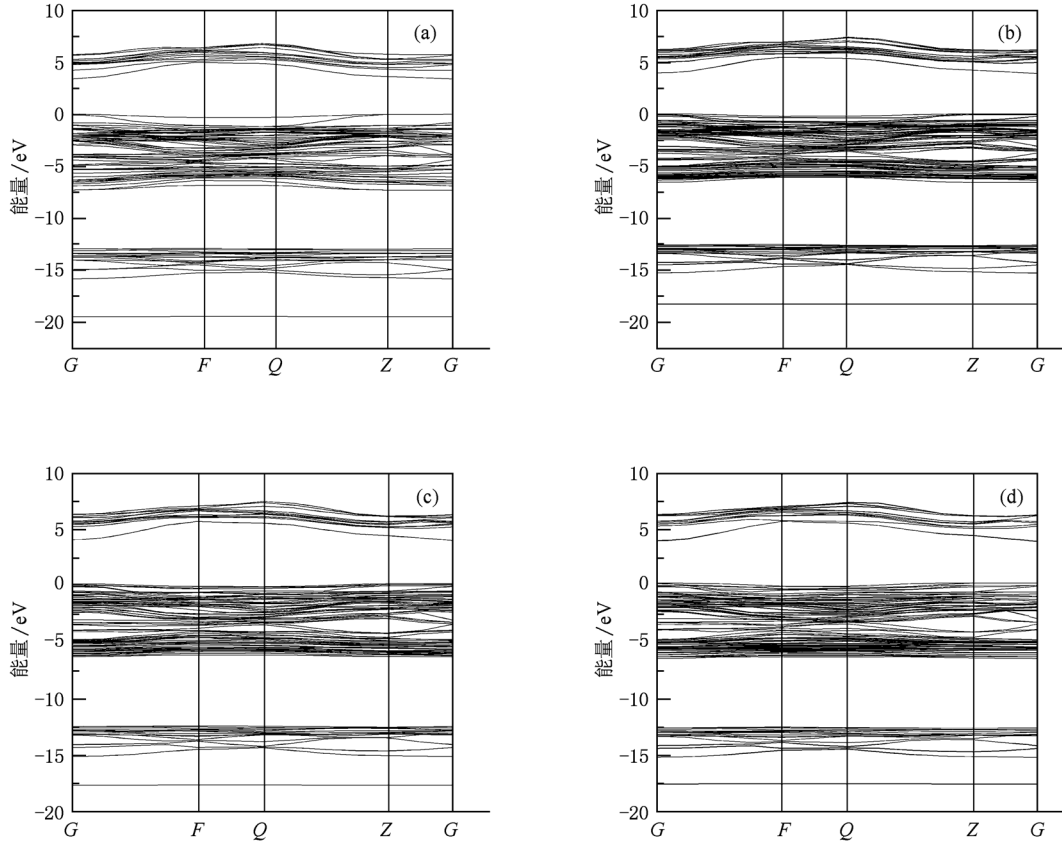


图5 Zn, O 共掺杂 AlN 的能带结构图 (a) Zn-O; (b) Zn<sub>2</sub>-O; (c) Zn<sub>3</sub>-O; (d) Zn<sub>4</sub>-O

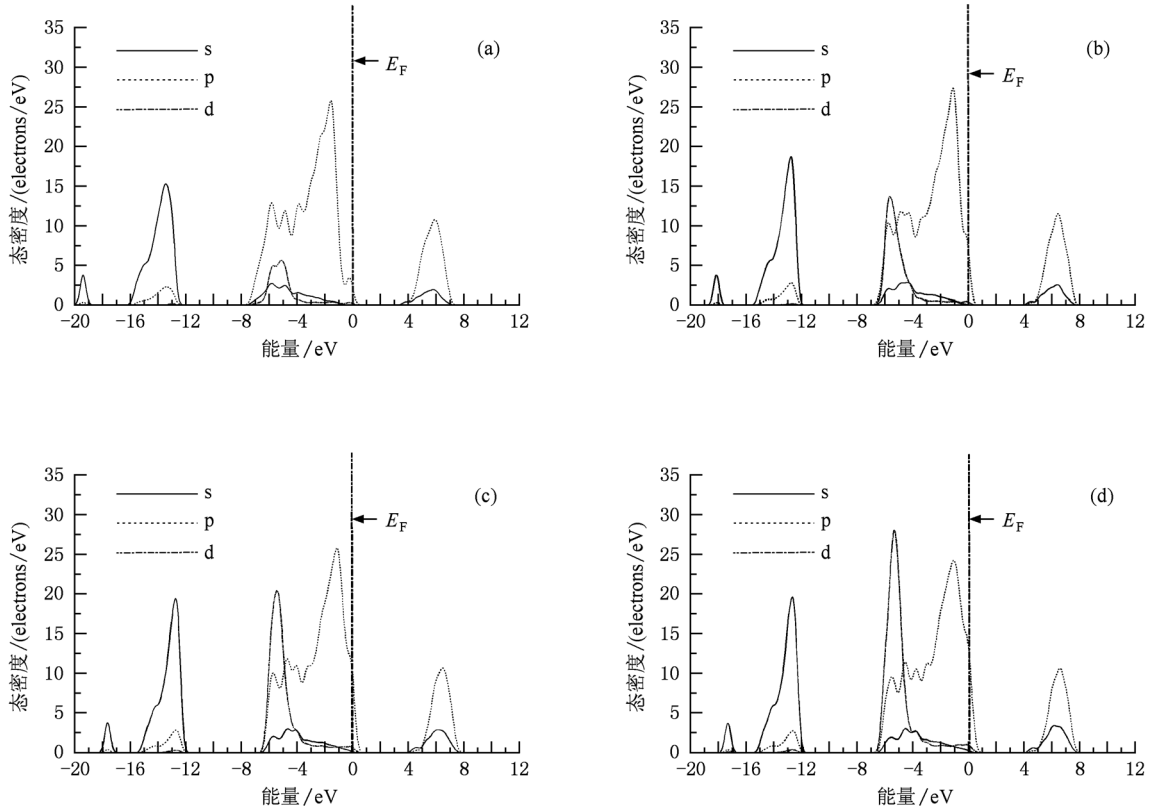


图6 Zn, O 共掺杂 AlN 的分波态密度图 (a) Zn-O; (b) Zn<sub>2</sub>-O; (c) Zn<sub>3</sub>-O; (d) Zn<sub>4</sub>-O

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.从以上的分析可以看出通过 Zn-O 共掺杂方法可以实现 p 型 AlN 的高浓度掺杂,从而

为实验上,O 的掺入有助于实现 AlN 的 p 型掺杂提供了理论支持.

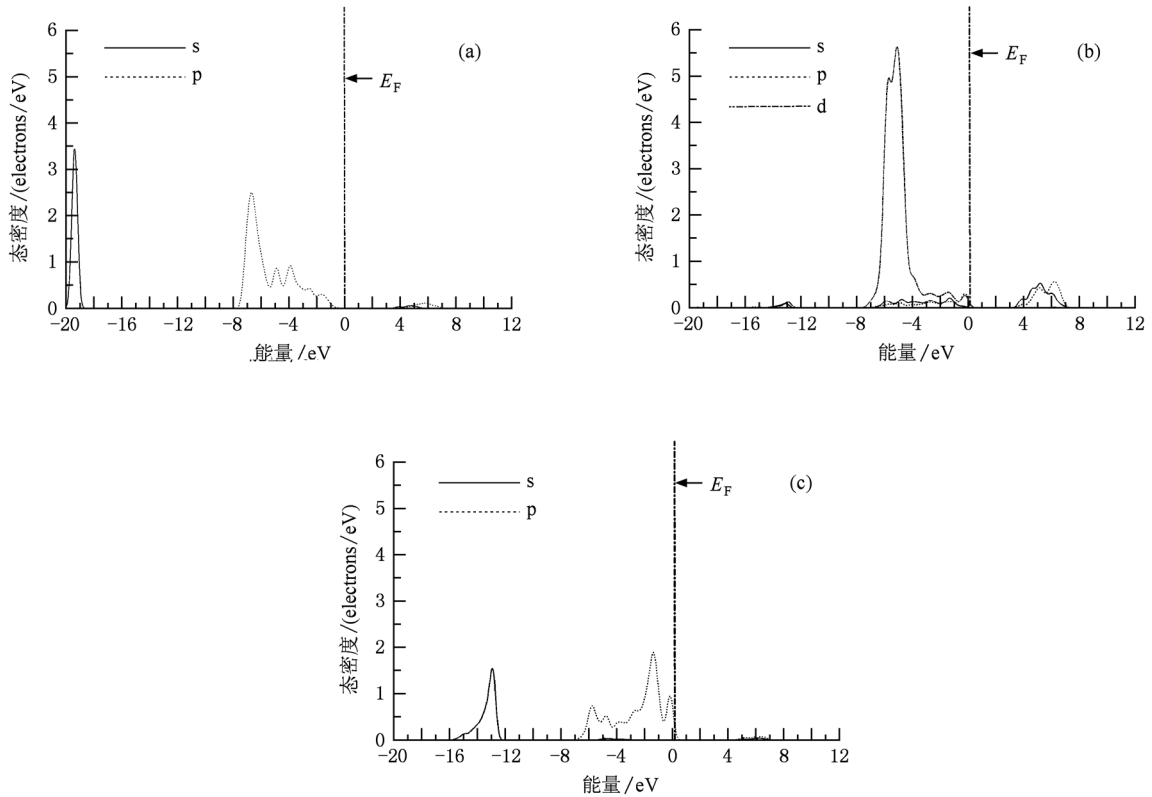


图7 Zn-O 共掺杂 AlN(a) O,(b) Zn,(c) Zn 临近 N 的分波态密度图

### 3.3. 差分电荷密度分布及电荷布居分析

为了能够直观的分析以上 AlN 的 p 型掺杂机理,笔者计算了未掺杂和掺杂情况下的差分电荷密度分布和电荷布居数分布.通过差分电荷密度和电荷布居数的分析可以了解固体单胞中原子间的成键情况,电荷的分布、转移和化学性质.图 8 未掺杂和掺杂情况下的典型结构晶面(110)差分电荷密度图.从图中可以看出,在未掺杂和掺杂情况下,其原

子间的成键性质差异很大,原子间的相互作用也存在不同,体系中电荷发生重新分配.对未掺杂的 AlN,Al 和 N 之间形成包含离子键成分的共价键,原子周围的电子云显示具有方向性的共价键特征.当 Zn 原子替换 Al 原子后,Zn 原子与周围 N 原子的相互作用有所减弱.随着 O 原子的加入,Zn 原子与 O 原子之间有断裂趋势,出现离子键特征.对比单掺 Zn 差分电荷密度分布图,从图 8(c)中可以明显看出 Zn 原子与临近 N 原子的相互作用有所加强.可

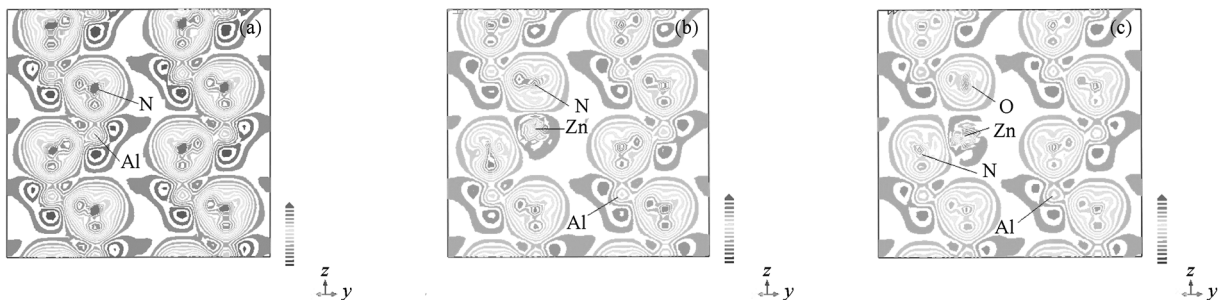


图8 差分电荷密度分布图 (a) AlN;(b) AlN:Zn;(c) AlN:Zn-O

见 O 原子的加入对 Zn 原子起到了激活的作用. 从表 3 中未掺杂 AlN 和掺杂 AlN 原子间的布居重叠数与键长的进一步分析, 我们可以看到, 单掺 Zn 原子的掺杂体系原子间的键长明显比未掺杂有所增加, 而电荷布居数却减少. 随着 O 原子的掺入, 在平行于  $c$  轴方向上 Zn—O 键比 Zn—N 键更长, 而

表 3 未掺杂 AlN 和掺杂 AlN 原子间的布居重叠数与键长

	键	电荷布居数	键长/nm
AlN	Al—N *	0.55	0.1872
	Al—N **	0.62	0.1859
AlN:Zn	Zn—N *	0.41	0.1985
	Zn—N **	0.42	0.1991
AlN:Zn <sub>1</sub> -O	Zn—O *	0.07	0.2250
	Zn—N **	0.50	0.1928
AlN:Zn <sub>2</sub> -O	Zn—O *	0.23	0.2121
	Zn—N *	0.41	0.1976
	Zn—O **	0.24	0.2071
	Zn—N **	0.45	0.1960
AlN:Zn <sub>3</sub> -O	Zn—O *	0.32	0.2031
	Zn—N *	0.47	0.1988
	Zn—O **	0.32	0.2003
AlN:Zn <sub>4</sub> -O	Zn—N **	0.41	0.1974
	Zn—O *	0.36	0.1981
	Zn—N *	0.48	0.1977
	Zn—O **	0.35	0.1964
	Zn—N **	0.40	0.1983

\* 表示平行于  $c$  轴方向; \*\*表示垂直于  $c$  轴方向.

电荷布居数却只有 0.07, 离子键特征明显, 但是在垂直  $c$  轴方向上共掺的 Zn—N 键比单掺键长短, 电荷布居数比单掺大, 由此可以说明 O 原子的掺入, 使的 Zn 原子和 N 原子的电子轨道杂化增强, 激活 Zn 原子, 实现 AlN 的 p 型化, 这与前面态密度分析一致. 表 3 中还给出了 Zn<sub>2</sub>-O, Zn<sub>3</sub>-O 和 Zn<sub>4</sub>-O 掺杂体系的电荷布居数和键长, 从表中可以看出, 在 O 原子含量不变的情况下, 随着 Zn 原子的加入, Zn—O 键长变短, 电荷布居数增加. 比较垂直于  $c$  轴方向上 Zn—N 键长, 发现键长增长, 电荷布居数减小, 而平行于  $c$  轴方向上 Zn—N 键长减小, 电荷布居数增加. 这是因为 O 原子的电负性大于 N 原子, 所以 O 原子会吸引更多的 Zn 原子形成复合体, 而复合体中的 Zn 原子又会和周围的 N 原子相互作用, 使得费米能级处的杂质电子态密度增加. 这说明了 Zn, O 共掺杂 AlN 增大了受主 Zn 原子的固溶度, 更有利于实现 p 型 AlN.

## 4. 结 论

本文采用第一性原理平面波赝势方法对 Zn, O 共掺杂 AlN 晶体的晶格结构、稳定性和电子结构进行了分析计算. 计算发现在 Zn, O 共掺杂方法中引入激活施主 O 原子能使受主能级向低能方向移动, 形成了浅受主能级. 同时受主能级带变宽、非局域化特征明显、能有效的提高受主 Zn 原子的掺杂浓度, 因而更有利于实现 AlN 的 p 型掺杂.

- [1] Ye H G, Chen G D, Zhu Y Z, Zhang Y W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5376 (in Chinese) [耶红刚、陈光德、竹有章、张俊武 2007 物理学报 **56** 5376]
- [2] Zhang L M, Fan G H, Ding S F 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1498 (in Chinese) [张丽敏、范广涵、丁少锋 2007 物理化学学报 **23** 1498]
- [3] Yang K T, Chen G H 2005 *Shandong Ceramics* **28** 17 (in Chinese) [杨克涛、陈光辉 2005 山东陶瓷 **28** 17]
- [4] Huang J P, Wang L W, Lin C L 1999 *Functional Materials* **30** 141 (in Chinese) [黄继颇、王连卫、林成鲁 1999 功能材料 **30** 141]
- [5] Zhou J C, Shi Z J 2007 *Materials Review* **21** 14 (in Chinese) [周继承、石之杰 2007 材料导报 **21** 14]
- [6] Taniyasu Y, Kasu M, Kobayashi N 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1255
- [7] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T 2006 *Nature* **441** 25
- [8] Nepal N, Nakarmi M L, Jang H U, Lin J Y, Jiang H X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 192111
- [9] Dong Y C, Guo Z Y, Bi Y J, Lin Z 2009 *Chin. J. Lum in.* **30** 314 (in Chinese) [董玉成、郭志友、毕艳军、林竹 2009 发光学报 **30** 314]
- [10] Zhang Y 2008 *Ph. D Thesis* (Huazhong University of Science & Technology) (in Chinese) [张勇 2008 博士学位论文(华中科技大学)]
- [11] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳、曹全喜、李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]



- [12] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨、范广涵、章勇、丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [13] Deng B, Sun H Q, Guo Z Y, Gao X Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1212 (in Chinese) [邓贝、孙慧卿、郭志友、高小奇 2010 物理学报 **59** 1212]
- [14] Xue S W, Zu X T, Shao L X, Yuan Z L, Xiang X, Deng H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2240
- [15] Zuo C Y, Wen J, Bai Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047101
- [16] Ye Z Z, Lv J G, Zhan Y Z, He H P 2009 *ZnO: Doping and Application* (Hangzhou: Zhengjiang University Press) p105 (in Chinese) [叶志镇、吕建国、张银珠、何海平 2009 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用(杭州:浙江大学出版社)第105页]
- [17] Wu R Q, Shen L, Yang M, Sha Z D, Cai Y Q, Feng Y P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 073203
- [18] Gao X Q, Guo Z Y, Cao D X, Zhang Y F, Sun H Q, Deng B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3418 (in Chinese) [高小奇、郭志友、曹东兴、张宇飞、孙慧卿、邓贝 2010 物理学报 **59** 3418]
- [19] Ishihara M, Li S J, Yumoto H, Akashi K, Ide Y 1998 *Thin Solid Films* **316** 152
- [20] Segall M D, Lindan P, Probet M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens Matter* **14** 2717
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [22] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Miwa K, Fukumoto A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7897
- [24] Lin Z, Guo Z Y, Bi Y J, Dong Y C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1917 (in Chinese) [林竹、郭志友、毕艳军、董玉成 2009 物理学报 **58** 1917]

## First-principles study of Zn, O codoped p-type AlN\*

Yuan Di<sup>1)2)</sup> Luo Hua-Feng<sup>1)</sup> Huang Duo-Hui<sup>1)2)†</sup> Wang Fan-Hou<sup>1)</sup>

1) (Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644007, China)

2) (Department of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China)

(Received 12 October 2010; revised manuscript received 3 November 2010)

### Abstract

The electronic structures of pure, Zn doped, and Zn, O codoped wurtzite AlN are calculated by using first-principles ultrasoft pseudopotential approach to the plane wave based on the density functional theory, and the crystal structure, the energy bands, the electronic density of states, the differential charge distribution and the charge population. The results show that in the Zn, O codoped method, the introduction of active donator, atom O, causes acceptor energy level to shift toward low energy, thereby forming the energy levels of shallow acceptor. At the same time, the energy band widens and nonlocal characteristics become significant, thereby increasing the doping concentration of Zn atoms and the stability of the system. Zn, O codoping is more conducive to obtaining the p-type AlN.

**Keywords:** first-principle, AlN, electronic structure, p-type codoping

**PACS:** 71.15.Dx, 71.15.Mb

\* Project supported by the Foundation of Sichuan Educational Committee (Grant No. 09ZC048) and the Foundation of Yibin University (Grant No. 2009Z17).

† Corresponding author. E-mail: hdh912.student@sina.com