

Ga/N 高共掺浓度对 ZnO 导电性能和红移影响的第一性原理研究*

侯清玉^{1)†} 马文^{2)†} 迎春¹⁾

1) (内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2) (内蒙古工业大学材料学院, 呼和浩特 010051)

(2011年3月28日收到; 2011年4月19日收到修改稿)

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了未掺杂 ZnO 单胞和两种不同浓度的 Ga/N 高共掺 ZnO 超胞模型, 分别进行了几何结构优化、总态密度分布和能带分布的计算. 研究表明, ZnO 高共掺 Ga/N 的条件下, Ga/N 高共掺浓度越大, 导电性能越弱, 并且高掺杂后高能区红移效应显著, 计算得到的结果与实验结果的变化趋势一致.

关键词: Ga/N 高共掺 ZnO, 电导率, 红移, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 72.20.Ee

1 引言

ZnO 是一种具有纤锌矿结构的宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能达 60 meV^[1], 在紫外、蓝光发射方面以及透明导电薄膜等方面具有广泛的应用前景. 目前, 随着 ZnO 掺杂和制备技术的逐渐成熟, 已具有优良的透明导电性能, 可与掺锡氧化铟 (ITO) 膜相比^[2], 它比目前所用的 ITO 和 SnO₂ 透明导电膜生产成本低、无毒、廉价易得、稳定性高 (特别是在等离子体中), 正逐渐成为 ITO 膜的替代材料. Joseph^[3] 等利用激光脉冲镀膜 (PDL) 技术制备出了 Ga/N 共掺杂的 ZnO 薄膜, 实验结果表明薄膜为 p 型导电, 且性能较为优异. 此后, Kumar 等^[4] 也制备出了 Ga/N 共掺杂 p 型 ZnO 薄膜. 因此 p 型 ZnO 的掺杂改性成为 ZnO 材料研究的又一热点问题.

第一性原理赝势方法广泛应用于材料计算中^[5,6]. Yamamoto^[7] 对电子结构的理论计算表明: 掺杂 (Al, Ga, In) 可以降低 Madelung 能量, 而 p 型掺杂 N 原子却会使之升高; 活性施主 (如 Al, Ga, In) 与活性受主 (如 N) 实施共掺杂, 可以增加 N 的掺杂浓度; 同时 ZnO 三种元素 Al, Ga, In 与 N 分别双掺杂中 Ga/N 的掺杂效果最佳. 基于这一理论,

陈琨等^[8] 用 In/N 共掺杂 ZnO 的第一性原理实现了共掺杂 p 型 ZnO 的结果. 侯清玉等^[9] 用 ZnO 半导体 Al/2N 高共掺浓度对导电性能影响的第一性原理研究表明: 适量低浓度的高掺杂 Al/N 原子使 ZnO 半导体的导电性能增强. 赵慧芳等^[10] 用 Ga/N 共掺杂进行 p 型 ZnO 的第一性原理研究. 但是, Tsukazaki 等^[11] 在实验中通过对 ZnO 掺杂元素含量的测定表明 Ga/N 含量及其比值变化范围非常大, 理论预测的 2:1 或者 3:1, 4:1, 1:1 只是其中可能出现的比值之一. 实验结果表明: Ga/N 共掺技术对生长条件具有敏感性, 要想实现具有较好性能的 p 型 ZnO (Ga/N 掺杂) 薄膜, 必须精确控制 Ga/N 的掺杂量. 但是, 目前基于高共掺 Ga/N 浓度对 ZnO 导电性能的第一性原理研究尚不够. 文献 [10] 指出: ZnO 高共掺 Ga/N 的条件下, 高共掺 Ga/N 的浓度越大, 相对空穴浓度越大, 导电性能越强. 我们认为这只是在高温低掺杂时成立, 对低温高掺杂的 ZnO 简并半导体并不成立. 同时我们用 Fermi 分布分析高掺杂简并半导体的电导率, 发现文献 [10] 第一性原理研究问题, 属于低温高掺杂简并半导体的情况, 这时量子效应显著, 热效应不显著, 而该文疏忽了此点, 显然条件和结论不一致. 因此, 为了追根溯源, 我们从低温高掺杂 Ga/N 的范围进行

* 国家自然科学基金 (批准号: 51062012)、内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010MS0801)、内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目 (批准号: NJ10073) 和内蒙古工业大学科学研究计划 (批准号: ZD200916) 资助的课题.

† E-mail: 0501119@126.com; wma66@163.com

了探究, 得出 ZnO 简并半导体不仅与进入价带的相对空穴数和空穴的有效质量有关, 而且与电离杂质散射的空穴迁移率有关, 即与弛豫时间有关. 研究发现了低温高掺杂 Ga/N 的 ZnO 中, 适量地控制 Ga/N 于低浓度能提高导电性能. 同时发现低温高掺杂 Ga/N 后的 ZnO 中, 短波可见光范围内吸收光增强, 这对推动 ZnO 半导体短波可见光的利用具有一定指导作用.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

理想模型 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 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 $c/a = 1.602$, 比理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小. C 轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm, 其他方向为 0.1973 nm, 其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成. 计算采用纯单胞 ZnO($1 \times 1 \times 1$) 模型. 1 个 Ga 原子替换 1 个 Zn 原子, 1 个 N 原子替换 1 个 O 原子的 ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞模型, 原子百分比为 6.25 at%, 如图 1 所示; 1 个 Ga 原子替换 1 个 Zn 原子, 1 个 N 原子替换 1 个 O 原子的 ($2 \times 2 \times 1$) 超晶胞模型, 原子百分比为 12.5 at%, 如图 2 所示. 考虑对称性、稳定性和计算速度, 计算时分别对每个模型替换原子时尽量选定在中央对称的位置上. 本文对纤锌矿结构 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 合金进行了细致

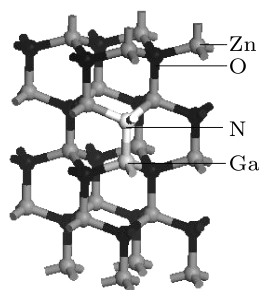


图 1 Ga/N 共掺 ($2 \times 2 \times 2$) ZnO 模型

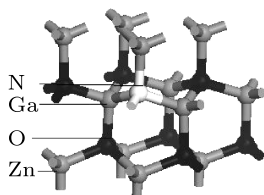


图 2 Ga/N 共掺 ($2 \times 2 \times 1$) ZnO 模型

的导电性能和吸收光谱的第一性原理研究.

2.2 计算方法

采用密度泛函理论 (density functional theory, 简记为 DFT) 框架下的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简记为 GGA) 平面波赝势方法^[12], 用 Perdew-Burke-Eronzerh 泛函描述. 所选赝势为超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, 简记为 USP). 用于构建赝势的电子组态分别为 $\text{Zn}3d^{10}4s^2$, $\text{Ga}3d^{10}4s^24p^1$, $\text{O}2s^22p^4$, $\text{N}2s^22p^3$. 计算在不固定任何参数下进行几何优化, 能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为每个原子 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$; 作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV/nm , 内应力不大于 0.05 GPa , 公差偏移为 0.0001 nm ; Brillouin 区 k 点的选取单胞为 $9 \times 9 \times 6$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞为 $4 \times 4 \times 2$, $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞为 $4 \times 4 \times 5$. 计算为非自旋极化处理, 能量截断半径为 340 eV . 用第一性原理进行研究, 分别计算得出了未掺杂和超胞模型的总态密度分布和总能带分布的结果, 通过软件计算得出相对空穴数, 再结合迁移率公式, 最后归纳类比电导率解决了高掺杂 Ga/N 对 ZnO 超胞的导电性能问题以及吸收光谱的变化规律.

3 计算结果与讨论

3.1 结构的稳定性

为了确定未掺杂和掺杂后的结构稳定性的影响, 对结构优化后的折合晶胞参数值列于表 1 中.

由表 1 可见, 共掺杂两种模型的晶格参数都发生了变化, 整体表现为 ZnO 超胞的体积缩小. 对于这种现象, 用常规理论是无法解释的, 因为 N (0.080 nm) 的原子半径比 O (0.066 nm) 的原子半径大, 当 Ga 和 N 分别占据 Zn 位和 O 位时, 体积变大, 但是计算结果体积却缩小. 笔者认为, 这种现象主要由于 Ga 和 N 相互吸引作用远大于掺杂原子半径与主原子半径差异造成的影响, 这就是共掺杂超胞体积缩小的原因.

由表 1 可以看出, 未掺杂和掺杂后两种大小不同模型中, 掺杂后的超晶胞模型都比未掺杂前的能量低, 结构稳定, 说明掺杂是成功的.

其次, 对未掺杂 ZnO 单胞进行几何优化计算后发现, 同种原子 Zn 和 Zn, O 和 O 的电荷转移量相同, 表明同种原子是等价的.

表 1 结构优化未掺杂和掺杂后合金的折合晶胞参数值和能量

合金	ZnO	Zn _{0.9375} Ga _{0.0625} O _{0.9375} N _{0.0625}	Zn _{0.875} Ga _{0.125} O _{0.875} N _{0.125}
$a, b, c/\text{nm}$	$a = b = 0.3298, c = 0.5318$	$a = b = 0.3289, c = 0.5305$	$a = b = 0.3285, c = 0.5308$
V/nm^3	0.0500	0.0497	0.0495
E/eV	-4311.517	-4316.489	-4338.750

3.2 高掺杂分析

文献 [9] 指出: 当杂质浓度数量级小于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是低掺杂, 杂质浓度对迁移率影响可以忽略不计, 迁移率是常数; 当杂质浓度的数量级大于或等于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是高掺杂的半导体, 杂质浓度对迁移率的影响很大, 迁移率不是常数. 那么, Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O_{0.9375}N_{0.0625} 和 Zn_{0.875}Ga_{0.125}O_{0.875}N_{0.125} 两种超胞经几何优化后, 发现二者的体浓度分别约为 $5.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.01 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 证明二者的杂质浓度都是高掺杂的.

3.3 电导率分析

根据半导体物理知道, 空穴的电导率与相对空穴数、空穴有效质量和弛豫时间有关, 即与空穴迁移率有关. 下面首先分别考虑高掺杂 Ga/N 浓度对 ZnO 的相对空穴数、空穴有效质量和弛豫时间, 即空穴迁移率的影响, 最后归纳分析高掺杂 Ga/N 浓度对 ZnO 半导体的电导率的影响.

3.3.1 相对空穴数分析

为了确定掺杂后 Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O_{0.9375}N_{0.0625} 和 Zn_{0.875}Ga_{0.125}O_{0.875}N_{0.125} 两种模型的相对空穴数大小, 对掺杂前后的三种模型分别进行了总态密度计算, 结果如图 3—5 所示. 在图中能量零点为 Fermi 能, VB 表示价带, CB 表示导带.

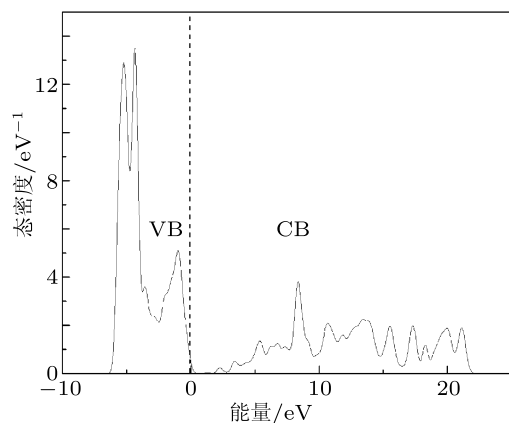


图 3 未掺杂 ZnO 的态密度分布

从图 3 可见, 未掺杂 ZnO 晶胞的 Fermi 能级在价带顶附近, 按一般的定义 Fermi 能级在禁带的中部附近, 而该软件定义 Fermi 能级在价带顶部, 即图中零点为 Fermi 能级 [10].

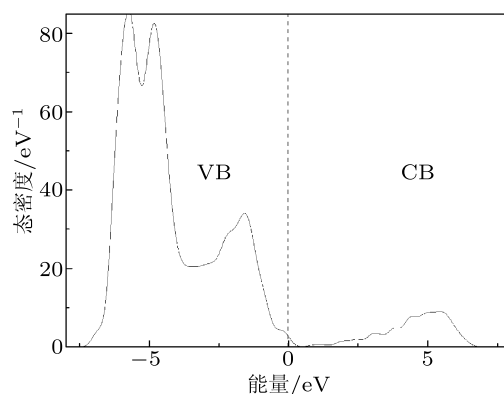


图 4 Ga/N 共掺 (2 × 2 × 2) ZnO 超胞的态密度分布

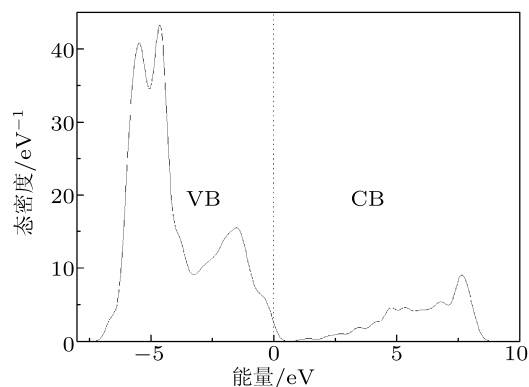


图 5 Ga/N 共掺 (2 × 2 × 1) ZnO 超胞的态密度分布

从图 4 和图 5 可以看出, 二者的 Fermi 能级进入了价带, 同样表明二者是高掺杂的 p 型简并半导体, 这与上述高掺杂分析相符合. 同时, 由图 4 和图 5 对比可看出, 高掺杂 Ga/N 原子不同浓度的 ZnO 超胞的 Fermi 面进入价带的程度不同, 表明不同价带中进入的相对空穴数肯定不同. 根据图 4 和图 5 中的价带内占据空穴的部分态密度图分析, 用 OriginPro7.5 软件积分运算可得到进入价带的相对空穴数. 为了区分方便, 设 Zn_{0.9375}Ga_{0.0625}O_{0.9375}N_{0.0625} 超胞的价带内相对空穴数为 p_1 , 计算结果相对空穴数约为 0.41708;

$\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的价带内相对空穴数设为 p_2 , 计算结果相对空穴数约为 0.66561. 图 6 横轴表示 Ga/N 原子的总掺杂量, 纵轴表示进入价带的空穴数. 由图 6 很容易看出, 在高掺杂 Ga/N 原子的条件下, Ga/N 原子高掺杂量越大, ZnO 超胞价带内进入的相对空穴数反而越高.

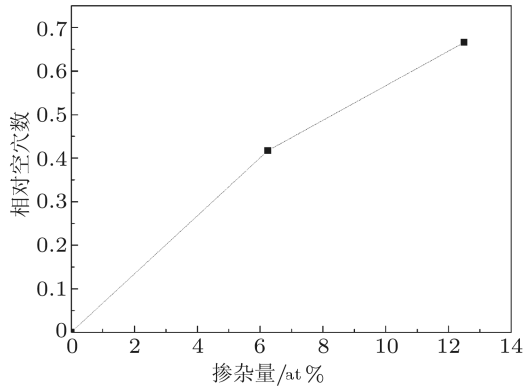


图 6 Ga/N 掺杂量与 ZnO 相对空穴数的关系

3.3.2 迁移率分析

电离杂质散射的影响与掺杂浓度有关, 掺杂原子量越多, 空穴和电离杂质相遇而被散射的机会也就越多. 设电离掺杂浓度为 N_i , 电离杂质对载流子的散射概率为 P_i , 温度为 T , 三者的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}, \quad (1)$$

由于弛豫时间 τ_i 和散射概率成反比关系, 因此

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}. \quad (2)$$

根据空穴迁移率 μ_i 与弛豫时间成正比, 则

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_h^*}, \quad (3)$$

其中 q 是空穴电荷量, m_h^* 空穴有效质量. 由 (2) 和 (3) 式可知, 在温度和空穴有效质量一定的高掺杂 Ga/N 原子浓度的条件下, ZnO 半导体的迁移率 μ_i 与电离杂质浓度 N_i 成反比关系. 为了便于后面讨论吸收光谱红移, 我们分别给出了未掺杂 ZnO, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 的能带结构分布, 如图 7—9 所示.

从图 7 中看出, 计算所得的带隙值为 0.73 eV, 与其他 DFT 的计算值, 即文献 [13] 的 0.73 eV 是一致的, 但是与实验值 3.37 eV 相比明显偏小. 这主要是由于采用了基于 GGA 的 DFT 对电子与电子之间的交关联作用处理不足引起的 [14]. 但我们主要是对不同掺杂量的情况比较, 所以这并不影响对 ZnO 电子结构理论上的分析. 比较掺杂后的两种模型中空穴迁移率的大小, 从图 8, 9 中很容易看出,

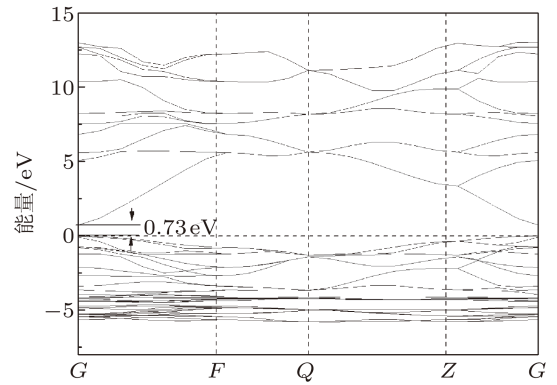


图 7 未掺杂 ZnO 的能带分布

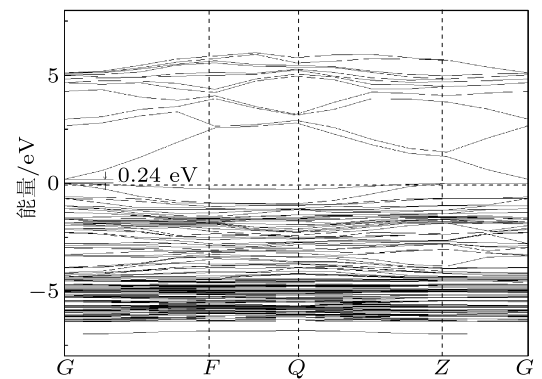


图 8 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 的能带分布

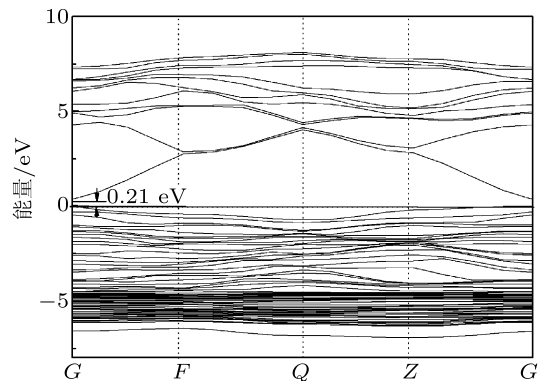


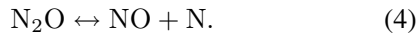
图 9 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 的能带分布

ZnO 半导体中掺杂 Ga/N 原子浓度越大, 最小带隙越窄 (0.24 eV > 0.21 eV). 根据文献 [15] 报道: 有效质量与带隙宽度成正比. 因此 ZnO 半导体中掺杂 Ga/N 原子浓度越大, 带隙宽度越窄, 有效质量越小. 由上述空穴迁移率 (3) 式可知, 如果其他物理量不变, 有效质量越小, 空穴迁移率就越大. 为了定量研究空穴有效质量, 由 CASTEP 软件输出能带, 首先单独做出价带最上部的那条能级, 用做图软件 OriginPro7.5 沿 G 方向求该曲线的二阶导数, 把 Planck 常数代入空穴有效质量公式 $m_h^* = \hbar^2(d^2E/d\kappa^2)^{-1}$ 中, 由图 8 和图 9 计算得出 G 点

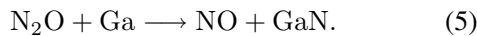
对应的空穴有效质量分别约为 0.98×10^{-30} kg 和 0.61×10^{-30} kg, 这和上面的定性分析相符合. ZnO 半导体中掺杂 Ga/N 原子浓度越大, 有效质量就越小, 空穴迁移率越大. 但是, 上述理论分析得知, 高掺杂 Ga/N 的条件下 ZnO 空穴迁移率跟弛豫时间也有关系 (弛豫时间与高掺杂 Ga/N 的浓度有关), 因此, 为了综合考虑各种因素, 比较不同 Ga/N 高掺杂浓度的 ZnO 半导体的空穴迁移率的大小, 令 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的空穴迁移率为 μ_1 ; 同样令 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的空穴迁移率为 μ_2 , 现把已知数据代入下面的公式得出:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\frac{q\tau_1}{m_{h1}^*}}{\frac{q\tau_2}{m_{h2}^*}} = \frac{32 \times 0.61 \times 10^{-30}}{16 \times 0.98 \times 10^{-30}} \approx 1.24.$$

即 $\mu_1 > \mu_2$, 说明 ZnO 半导体中高掺杂 Ga/N 原子浓度越大, 空穴迁移率越小, 该结果与 Yan 等 [16] 的实验一致. 由于 Yan 等对共掺技术进行了探讨, 他们以缺陷的形成能作为标准来衡量 ZnO 掺杂, 他们从动力学角度对施主 - 受主共掺进行了解释. 以 Ga/N 共掺为例, N_2O 经电子回旋共振活化可以分解为:



因为可逆反应, 气氛中 NO 和 N 的浓度都很低. 而在 Ga/N 共掺中, Ga 很容易与 N 结合, 从而打破了可逆状态, 使上述反应向正向进行, 生成大量 NO:



NO 的大量形成则有助于获得高浓度的 p 型 ZnO, 而 GaN 则以沉淀的形式存在于 ZnO 薄膜中, 大大降低了空穴的迁移率.

3.3.3 电导率分析

在低温环境条件下, 当 ZnO 掺杂 Ga/N 原子后, 受主杂质电离后等效为一个负电中心. 在负电中心

周围形成一个 Coulomb 势场, 这一 Coulomb 势场局部地破坏了杂质附近的周期性势场, 它就是空穴散射的附加势场. 当空穴运动到电离杂质附近时, 由于 Coulomb 势场的作用, 使空穴运动的方向发生改变, 以速度 v 接近负电中心, 而以 v' 离开, 十分类似 α 粒子在原子核附近的散射, 这是产生电阻的来源. 在理想的完全规则排列原子的周期势场中, 空穴将处于确定的 k 状态, 不会发生跃迁, 因此, 也就没有电阻可言. 半导体电导率公式为

$$\sigma_i = \frac{p_i q^2 \tau_i}{m_h^*}, \quad (6)$$

其中, p_i 是进入价带的相对空穴数, q 是空穴的电量, m_h^* 是空穴的有效质量. 为区别方便, 设 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的空穴电导率为 σ_1 ; $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的空穴电导率为 σ_2 . 现把已知数据代入下面的公式得:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\frac{p_1 q^2 \tau_1}{m_h^*}}{\frac{p_2 q^2 \tau_2}{m_h^*}} = \frac{p_1 q \mu_1}{p_2 q \mu_2} = 5.24 \times \frac{0.417}{1.298} \approx 1.68, \quad (7)$$

计算结果为 $\sigma_1 > \sigma_2$. 因此得出结论: ZnO 半导体高掺杂浓度越低电导率越高的规律.

3.4 吸收光谱红移分析

计算得未掺杂 ZnO 和掺杂后的 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的吸收光谱如图 10 所示. 对未掺杂和掺杂后的 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的吸收光谱进行比较可知, 在短波长范围内存在明显的红移现象; 这与上述未掺杂 ZnO 最小间隙带宽度随掺杂后减小的结论是符合的, 即 $0.73 \text{ eV} > 0.24 \text{ eV}$; 与 Mapa 等 [17] 的实验结果的变化趋势相一致, 说明我们的理论计算是可靠的. 计算得到的结果对制备短波长光学器件有一定的理论指导作用和参考价值.

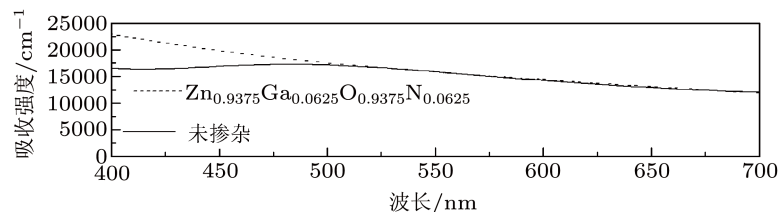


图 10 未掺杂和 Ga/N 不同掺杂量 ZnO 的吸收光谱

4 结论

用第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了未掺杂和两种不同浓度高共掺 Ga/N 的 ZnO 模型, 然

后分别对模型进行了几何结构优化、总态密度分布和能带分布的计算. 研究表明, 在高掺杂 Ga/N 原子的条件下, 高掺杂 Ga/N 浓度越大, ZnO 半导体进入价带的空穴数越多, 空穴有效质量越小, 弛豫时

间更小; 因此空穴迁移率越减小, 即电导率越减小, 导电性能减弱; 并且高掺杂后高能区光谱红移明显,

计算得到的结果和实验结果的变化趋势相一致.

- [1] Huang Y H, Zhang Y, Gu Y S, Bai X D, Qi J J, Liao Q L, Liu J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9039
- [2] Zafar S, Ferekides C, Morel D J 1995 *Vac. Sci. Technol.* **13** 2177
- [3] Joseph M, Tabata H, Saeki H, Ueda K, Kawai T 2001 *Physica B: Condensed Matter* **302-303** 140
- [4] Kumar M, Kim T H, Kim S S, Lee B T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **112** 103 89
- [5] Li P, Deng S H, Zhang L, Li Y B, Zhang X Y, Xu J R 2010 *Computat. Mater. Sci.* **50** 153
- [6] Zhou C J, Kang J Y 2006 *J. Phys: Condens. Matter* **18** 6281
- [7] Yamamoto T 2002 *Thin Solid Films* **420-421** 100
- [8] 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]
- [9] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese)[侯清玉, 赵春旺, 金永军 2009 物理学报 **58** 7136]
- [10] 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]
- [11] Tsukazaki A, Saito H, Tamura K, Ohtani M, Koinuma H, Sumiya M, Fuke S, Fukumura T, Kawasaki M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **235** 81
- [12] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [13] Schleife A, Fuchs F, Furthmuller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [14] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys: Condens. Matter* **9** 767
- [15] Zhang J K, Deng S H, Jin H 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]
- [16] Yan Y, Zhang S B, Pantelides S T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5723
- [17] Mapa M, Thushar K S, Saha B, Chakraborty P, Janet C M, Viswanath R P, Nari C M, Murty K V G K, Gopinath C S 2009 *Chem. Mater.* **21** 2973

First principles study of effects of the concentration of Ga/N highly doped p-type ZnO on electric conductivity performance and red shift*

Hou Qing-Yu^{1)†} Ma Wen^{2)†} Ying Chun¹⁾

1) (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (Material Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(Received 28 March 2011; revised manuscript received 19 April 2011)

Abstract

Based on first principles within the density-functional theory, using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method, the models of unit cell pure ZnO and two highly Ga/N co-doped supercells of $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ and $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ with different doping concentrations are constructed, and the geometry optimizations for the three models are carried out. The total density of states and the band structures are also calculated. The calculation results show that at a higher doping concentration, when the co-doping concentration is more than a special value, the conductivity decreases with the increase of Ga/N co-doping concentration in ZnO, furthermore the red shift effect is more prominent which is consistent with the change trend of the experimental results.

Keywords: Ga/N heavily doped in ZnO, conductivity, red shift, first principle

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 72.20.Ee

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51062012), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region of China (Grant No. 2010MS0801), the Natural Inner Mongolia Autonomous Region of College of Science and Technology Research Project, China (Grant No. NJ10073), and the Scientific Research Program of Inner Mongolia University of Technology, China (Grant No. ZD200916)

† E-mail: 0501119@126.com; wma66@163.com