

表面效应对 Li 掺杂的 ZnO 薄膜材料 p 型电导的影响*

司杭²⁾ 何海燕¹⁾ 潘必才^{1)2)†}

1) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

2) (合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

(2011 年 12 月 5 日收到; 2011 年 12 月 28 日收到修改稿)

利用第一性原理的方法研究了在 ZnO 非极性表面和极性表面的不同原子层中, 分别用 Li 原子去替位 Zn 原子(记为 Li_{Zn})后的相对稳定性和热离化能. 计算结果表明 Li_{Zn} 处于 ZnO 表面区域时的稳定性优于在 ZnO 体中时的稳定性, 并且 Li_{Zn} 在表面区域的热离化能要比它在体结构中的热离化能大很多, 于是, ZnO 表面效应的存在会使 Li 掺杂的 ZnO 薄膜材料的 p 型导电能力大幅度降低. 这个结果对低维 ZnO 体系 p 型掺杂有着重要的指导意义. 我们进一步发现, 在不同的 ZnO 表面区域里 Li_{Zn} 的热离化能会表现出很大的差异是源于不同的表面具有不同的静电势分布.

关键词: 第一性原理, ZnO 表面, p 型导电性, 热离化能级

PACS: 73.20.Hb, 73.25.+i, 31.15.E-

1 引言

长期以来, 在 ZnO 光电材料器件应用领域里^[1,2], 如何获得高质量的 p 型 ZnO 样品一直是一个难题^[3-6]. 到目前为止, 利用元素在 ZnO 里进行掺杂是一个获取 p 型 ZnO 样品的可能方法. 然而, 实验表明很多 p 型元素掺杂以后, 依然无法合成出高质量的 p 型 ZnO 样品. 导致这种现象的原因很多, 例如, 掺杂元素的溶解度太低^[7], 掺杂带来的自补偿效应^[8-13]等等. 通过本文的研究, 我们认为 ZnO 薄膜的表面效应也是减弱 p 型导电能力的重要因素之一.

通常情况下, ZnO 有两种常见的表面. 一种是非极性表面 $(10\bar{1}0)$ 和 $(11\bar{2}0)$, 另一种是锌原子终止的极性表面 $(0001)\text{-Zn}$ 或氧原子终止的极性表面 $(000\bar{1})\text{-O}$ ^[14,15]. 由于这两种类型的表面有着不同的原子结构特征, 所以也就表现出不同的电子结

构性质, 这就进一步导致了杂质在这两种类型的表面有着截然不同的分布和性质. 实验上, 科学家们已经发现在低温情况下 (30 K 或者更高), ZnO 近表面区域的导电性基本上决定整个 ZnO 薄膜样品的电学性质^[16-20]. 值得注意的是, 到目前为止还没有见到关于在 ZnO 表面进行 p 型掺杂的报道, 既然对 ZnO 进行 p 型掺杂一直是一个非常重要的问题, 所以我们非常有必要研究表面效应对 p 型杂质原子在 ZnO 表面的分布以及热离化能的影响.

在本文报道的研究工作中, 我们分别在 ZnO 的 $(10\bar{1}0)$ 和 $(0001)\text{-Zn}$ 表面层中用单个 Li 原子去替换单个 Zn 原子, 利用第一性原理的方法, 系统地计算了单个 p 型杂质原子 Li_{Zn} 在 ZnO 表面不同位置的形成能和热离化能. 计算的能量表明, 杂质 Li_{Zn} 处在 ZnO 体结构区域里的稳定性劣于杂质 Li_{Zn} 处在 ZnO 表面区域中的稳定性; 更为重要的是, Li_{Zn} 在表面原子层区域的热离化能要比在体结构区域里的热离化能大很多. 通过对这些结果的

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20093402110029)和国家自然科学基金(批准号: 2009CB939901)资助的课题.

† E-mail: bcpan@ustc.edu.cn

分析, 我们可以看到, 表面效应的存在会严重退化掺杂 ZnO 的 p 型导电性.

2 结构模型和计算方法

在计算过程中, 我们用薄片模型来模拟 ZnO 的表面. 对于非极性表面 (10 $\bar{1}$ 0), 在平行于表面的方向上, 我们选用超胞的尺寸是单胞尺寸的 3 × 3 倍, 在垂直于表面的方向上, 薄片的厚度为 10 个原子层 (见图 1(a)); 对于非极性表面 (0001)-Zn, 选用的平面内超胞尺寸为单胞尺寸的 4 × 4 倍, 薄片的厚

度是 12 个原子层 (见图 1(b)), 为了保证在周期性边界条件下超胞与其镜像之间没有相互作用, 在垂直于表面的方向上加有 20 Å 的真空层. 需要注意的是, 对于 ZnO 具有极性表面的薄片模型, 其顶层和底层由不同种原子组成, 即一面全部是 Zn 原子时, 另外一面则全部是 O 原子. 我们将其中的一个表面用于模拟实际的表面, 而薄片的另一表面则用氢原子饱和悬挂键. 用氢原子饱和悬挂键时采用了 8 - N 电子规则 [21-24]. 在优化极性面结构的过程中, 只有薄片上半部 8 个原子层可以自由弛豫, 下半部 4 个原子层被固定为相应的体相结构.

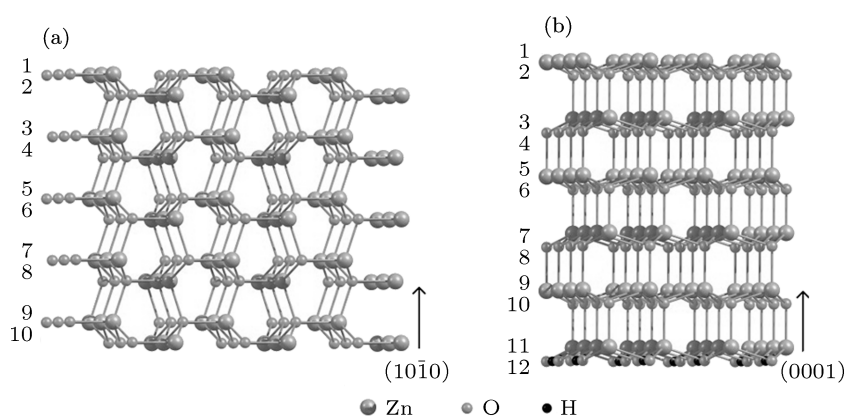


图 1 ZnO 薄膜结构的原子示意图 (a) 是非极性表面 (10 $\bar{1}$ 0), (b) 是极性表面 (0001)-Zn

我们的计算中采用标准的模守恒赝势 [25-30] 来描述离子实和价电子轨道之间的相互作用, 对于 Zn 和 O 原子使用了 DZP 原子轨道基组, 对于 H 原子采用 DZ 原子轨道基组; 同时, 使用了自旋极化的局域密度泛函 [31] 近似. 各体系的结构均进行优化, 直至所有原子的受力小于 0.02 eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 Li_{Zn} 在 ZnO 表面区域分布的稳定性

首先来研究 Li_{Zn} 在 ZnO 表面区的空间分布. 为此, 需要计算 Li_{Zn} 在每一个可能的位置时形成能的大小. Li_{Zn} 形成能定义如下 [32]:

$$E_f[\text{Li}_{\text{Zn}}^q] = E_{\text{total}}[\text{Li}_{\text{Zn}}^q] - E_{\text{total}}[\text{ZnO}] - \sum_i \mu_i n_i + q[E_F + E_V + \Delta V].$$

其中 $E_{\text{total}}[\text{Li}_{\text{Zn}}^q]$ 表示体系含有缺陷 Li_{Zn}^q 时总能量, q 为缺陷所携带的净电荷, $E_{\text{total}}[\text{ZnO}]$ 表示未掺杂体系的总能量, n_i 表示超原胞中杂质原子 i 的数目, μ_i 表示原子 i 的化学势. 由于化学势的取值与实验条件相关, 基于实验, μ_{ZnO} 取为纤锌矿体结构中平均到每一个 ZnO 对上的总能量. 在富锌的情况下, μ_{Zn} 为 Zn 单质中平均到每一个 Zn 原子的总能量, 其中, μ_{O} , μ_{Zn} 和 μ_{ZnO} 满足 $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{ZnO}} - \mu_{\text{Zn}}$. 据此, 我们可以得到 μ_{O} 的化学势. 而费米能级 E_F 是以未掺杂体系价带顶 E_V 作为参考点的, 公式中的修正项 ΔV 表示带有电荷的体系与电中性体系之间静电势的平移量.

从图 1(a) 中原子结构上看, ZnO 的 (10 $\bar{1}$ 0) 表面每一个原子层的所有 Zn 原子之间都是等价的, 所以我们只需要考虑在不同的原子层用单个 Li 原子去替位单个 Zn 原子. 表 1 列出了 Li_{Zn} 分别在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 表面第 1, 2, 3, 4, 5 原子层相应的形成

能和转变能级. 我们可以清楚地看到, 随着 Li_{Zn} 的位置从表面原子层逐步过渡到薄片中间的原子层, 其相应的形成能也在逐步地增加, 并且在中间原子层 (第 5 层) 的形成能收敛到 Li_{Zn} 在体结构中的形成能. 如此的能量随着表面原子层的变化趋势强烈地显示出 Li 原子不喜欢替代中间原子层区域的 Zn 原子而是更趋向于替换表面区域的 Zn 原子.

对极性面, 我们以 (0001)-Zn 表面作为典型的例子来讨论 Li_{Zn} 的形成能和转变能级的变化规律. 从表 2 我们可以看出 Li_{Zn} 在第一个原子层时最为稳定, 随着 Li 原子逐步往更深的原子层进行替位, 其相应的形成能则在逐步地增加, 并且最终收敛到体结构的值. 显然, Li_{Zn} 在极性面上的形成能变化规律和上面讨论的在非极性面的变化规律是类似的, 所以不论是在非极性表面还是在极性表面里, Li 原子总是喜欢替位表层区域的 Zn 原子.

实际上, 单个 Li 原子替位单个 Zn 原子后与其周围最近邻 O 原子的杂化情况决定了杂质 Li_{Zn} 的

最优分布. 我们知道, 在纤锌矿结构中, Zn 原子和 O 原子都是四配位. 通过对图 2 和图 3 费米能级附近

表 1 在 ZnO 的 (10 $\bar{1}$ 0) 表面不同原子层 Li_{Zn} 的形成能和转变能级

原子层	形成能 /eV	转变能 /eV
1	-3.424	0.379
2	-2.750	0.272
3	-3.109	0.261
4	-2.939	0.253
5	-2.980	0.182

表 2 在 ZnO 的 (0001)-Zn 表面不同原子层 Li_{Zn} 的形成能和转变能级

原子层	形成能 /eV	转变能级 /eV
1	-5.304	0.646
3	-5.002	0.642
5	-4.399	0.636
7	-4.0	0.687
9	-3.671	0.698
20	-2.930	0.153

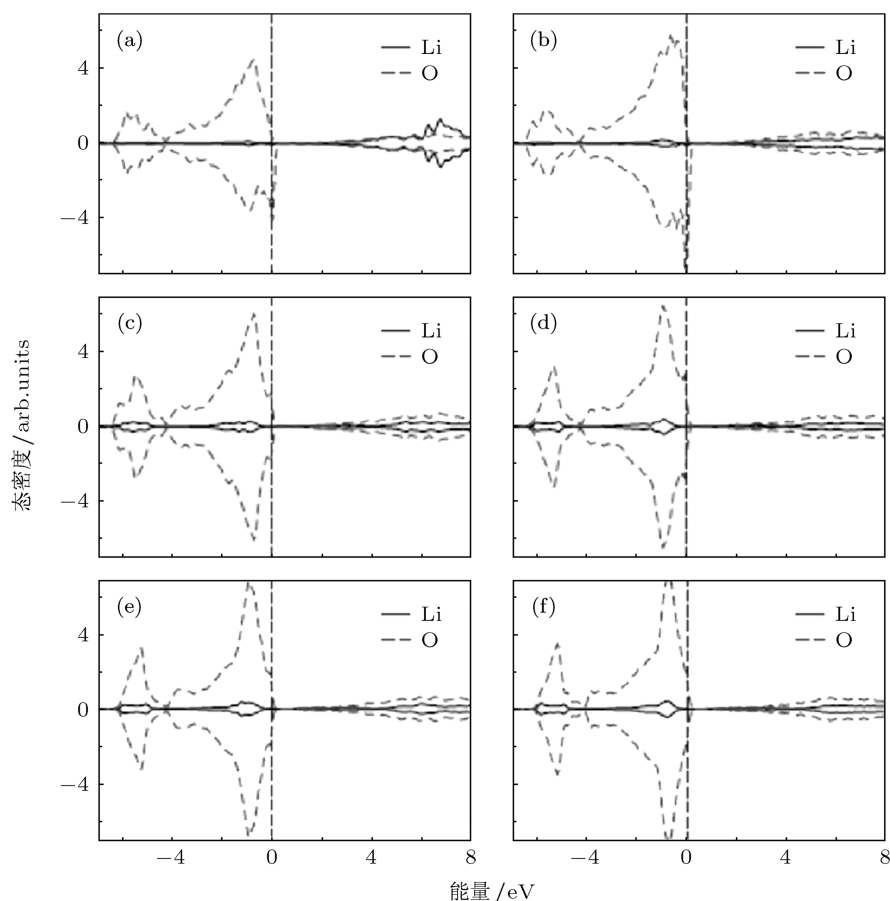


图 2 Li 原子在非极性表面 (10 $\bar{1}$ 0) 不同原子层替位 Zn 原子时, Li 原子和其最近邻 O 原子的投影态密度, 体系的费米能级在能量零点处, 其中 (a)—(e) 分别对应于表 1 不同原子层数的情况, (f) 表示在体结构中的情况

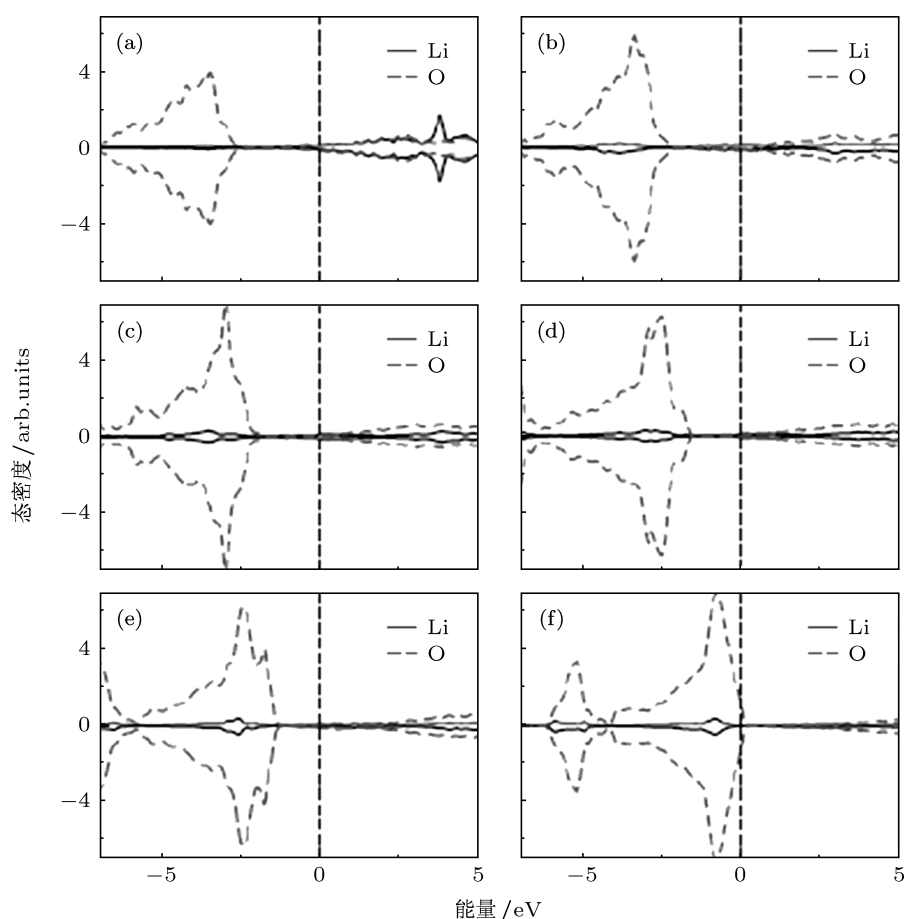


图3 Li原子在极性表面(0001)-Zn不同原子层替位Zn原子时, Li原子和其最近邻O原子的投影态密度, 体系的费米能级在能量零点处, 其中(a)—(f)分别对应于表2不同原子层的情况

的态密度分析可以看到, 在表面区域Li原子和其最近邻的O原子的杂化要比在体结构区域的杂化强很多, 这也就意味着在表面区域里Li—O化学键结合得要比在体结构中结合得更牢固. 因此, 在ZnO表面用单个Li原子替位单个Zn原子时, Li原子更容易在替位表面区域的Zn原子而不是中心区域的Zn原子.

3.2 Li_{Zn} 的转变能级与空间分布的关系

下面我们讨论ZnO的表面效应对 Li_{Zn} 的转变能级的影响. 固体中某一种缺陷的转变能级 $\varepsilon(q_1/q_2)$ 定义为该缺陷带有净电荷 q_1 时的形成能和带有净电荷 q_2 时的形成能相等时费米能级值. 对于受主杂质 Li_{Zn} , 则对应于 $q_1 = 0$ 和 $q_2 = -1$. 按照上面的定义,

$$\varepsilon(0/-) = [E_{\text{total}}(\text{Li}_{\text{Zn}}^-) + E^{\text{MD}}] - E_{\text{total}}(\text{Li}_{\text{Zn}}^0)$$

$$- [E_{\text{V}}(\text{perfect}) + \Delta V].$$

其中 $E^{\text{MD}} = \frac{\alpha q^2}{2\epsilon L}$ 是ZnO薄片的马德隆能量, 表示点电荷在周期性体系中自相互作用, α 是ZnO晶格的马德隆常数, ϵ 是ZnO晶体的平均介电常数, L 是薄片模型平均晶格常数.

为了对比 Li_{Zn} 分别在表面区域和体结构中的转变能级情况, 我们首先计算了 Li_{Zn} 在体结构中的转变能级 $\varepsilon(0/-) = 0.143 \text{ eV}$, 这与其他的理论计算结果是一致的^[33,34]. 从表1我们可以看到, 在非极性表面(10 $\bar{1}$ 0)的表面区, Li_{Zn} 的转变能级从表层(第一个原子层)到中间区域(第五个原子层)逐渐降低, 并最终收敛到 Li_{Zn} 在体结构中的转变能级. 通过表2可以发现, 在极性表面ZnO(0001)-Zn的表面区, Li_{Zn} 的转变能级在不同的原子层基本上保持不变, 并且这些值都比在体结构的转变能级大很多.

为了深入理解上述计算结果, 我们需要做进一步的分析. 我们知道半导体结构中每一个原子间成键时价电子满足 $8 - N$ 电子规则. 在 ZnO 纤锌矿结构中, 一个 Zn 原子和四个最近邻 O 原子成键, 反之亦然. 对于每一个 Zn—O 键, 一个 Zn 原子提供 $1/2$ 个电子, 同时一个 O 原子提供 $3/2$ 个电子用于形成 Zn—O 键, 如此可保证每一个 Zn—O 键上平均有 2 个价电子. 另一方面, Zn 原子的最外层有两个价电子, 而 Li 原子最外层只有一个价电子, 当我们用一个 Li 原子代替一个 Zn 原子, 它与周围的四个最近邻 O 原子成键, 则需要 Li 原子从远处俘获一个电子以满足 $8 - N$ 成键规则, 这就导致了 Li_{Zn} 成为带有一个负电荷的受主中心.

在图 4(a) 中, 我们可以看到非极性面表面区域的静电势要比薄片中心区域的静电势大, 这是由于非极性表面的表面效应较弱, 仅影响表面区域部分. 进一步可以发现, 相对于表面区域的原子层, 中心区域不同原子层之间静电势的能量势垒相对很低, 这样一来, 为了满足 $8 - N$ 电子规则, 电子在中心区域的转移要比在表面区域的转移容易很多, 这就导致了 Li_{Zn} 在中心区域的转变能级要比表面区域的转变能级小很多.

然而, 图 4(b) 所反映的极性表面的静电势分布与非极性表面分布截然不同, 即, 极性表面的表面区域静电势基本上和中心区域的静电势相同, 说明极性表面的表面效应很强, 足以影响到中心区域的位置; 我们还发现不论是在表面区域还是在中心区域, 不同原子层之间静电势垒都非常高, 不利于电子在不同原子层之间进行转移, 所以 Li_{Zn} 所要俘获的电子主要来自 Li_{Zn} 所在原子层的电子, 这就导致了在极性表面不同原子层的 Li_{Zn} 的转变能级基本保持不变. 需要注意的是, 当极性表面的薄片模型变得足够厚时, 极性表面效应对中心区域的影响变得非常微弱, 此时中心区域原子层的 Li_{Zn} 的转变能级则收敛到体结构里的数值. 当极性表面薄片模

型厚度为 40 个原子层, Li_{Zn} 在中心区域的原子层的转变能级为 0.153 eV , 已经收敛到它在体结构里的转变能级.

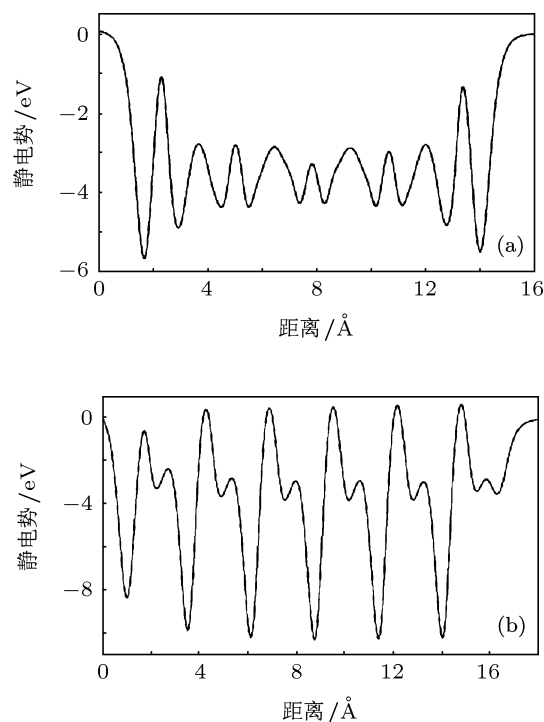


图 4 (a) 沿着 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 方向平均静电势随着原子层距离变化关系; (b) 沿着 ZnO(0001)-Zn 方向平均静电势随着原子层间距的变化关系

4 结论

通过计算受主杂质 Li_{Zn} 在 ZnO 非极性表面和极性表面的形成能和热离化能, 我们发现 Li_{Zn} 喜欢分布在表面区域而不是中心区域, 并且表面区域的热离化能要比中心区域的热离化能大很多. 因此, 表面效应显著地减弱了 Li 掺杂 ZnO 薄膜的 p 型导电能力.

感谢中国科学技术大学超级运算中心对本工作提供的计算支持.

- [1] Chang Y L, Zhang Q F, Sun H W, Jing 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]
- [2] Yang J J, Fang Q Q, Wang B M, Wang C P, Zhou J, Li Y, Liu Y M, Lu 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]

- [3] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
- [4] Look D C, Claffin B, Alivov Y I, Park S J 2004 *Phys. Stat. Sol.* (a) **201** 2203
- [5] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P D 2001 *Science* **292** 1897

- [6] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R, Yang P D 2005 *Nature Materials* **4** 455
- [7] Komatsu M, Ohashi N, Sakaguchi I, Hishita S, Haneda H 2002 *Appl. Surf. Sci.* **189** 349
- [8] Vandewalle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [9] Zhang S B, Wei, S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [10] Look D C, Farlow G C, Reunchan P, Limpijumnong S, Zhang S B, Nordlund K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 225502
- [11] Janotti A, Vandewalle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [12] Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J, Kresse G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245202
- [13] Kim Y S, Park C H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 086403
- [14] Meyer B, Marx D 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035403
- [15] Meyer B, Marx D 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235420
- [16] Look D C, Mosbacher H L, Strzhemechny Y M, Brillson L J 2005 *Superlattices Microstruct* **38** 406
- [17] Look D C 2007 *Surf. Sci.* **601** 5315
- [18] Chambers S A 2007 *Surf. Sci.* **601** 5313
- [19] Schmidt O, Kiesel P, Ehrentraut D, Fukuda T, Johnson N M 2007 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **88** 71
- [20] Allen M W, Swartz C H, Myers T H, Veal T D, Mcconville C F, Durbin I S M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075211
- [21] Pashley M D 1989 *Phys. Rev. B* **40** 10481
- [22] Chadi D J 1987 *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** 834
- [23] Duke C B 1996 *Chem. Rev.* **96** 1237
- [24] Zhang L, Wang E G, Xue Q K, Zhang S B, Zhang Z 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 126103
- [25] Ordejon P, Artacho E, Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10441
- [26] Sanchezportal D, Ordejon P, Artacho E, Soler J M 1997 *Int. J. Quantum Chem.* **65** 453
- [27] Soler J M, Artacho E, Gale J D, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchezportal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [28] Troullier N, Martins J L 1993 *Phys. Rev. B* **43** 1991
- [29] L. Kleinman and D. M. Bylander 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1425
- [30] Bylander D M, Kleinman L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 907
- [31] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [32] Vandewalle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [33] Park C H, Zhang S B, Wei S H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073202
- [34] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155205

The surface effect on the p-type conductivity of Li-doped ZnO film*

Si Hang²⁾ He Hai-Yan¹⁾ Pan Bi-Cai¹⁾²⁾†

1) (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Hefei 230026, China)

(Received 5 December 2011; revised manuscript received 28 December 2011)

Abstract

+By using the first-principles method, we study the relative stabilities and the thermal ionization energies of the doped Li (Li_{Zn}) in the different atomic layers for both the non-polar and polar surfaces. Our calculations indicate that the Li_{Zn} in the surface region is more stable than in the ZnO bulk, and the thermal ionization energy of the Li_{Zn} in the surface region is considerably bigger than in the ZnO bulk. So, the surface of ZnO film degrades the p-type conductivity of the Li-doped film significantly, which is important for the p-type doping in the low-dimensional ZnO system. Furthermore, we find that the observed difference in thermal ionization energy of Li_{Zn} between a surface and bulk actually stems from the different distributions of the electrostatic potentials between a surface and bulk.

Keywords: the first-principles, ZnO surfaces, p-type conductivity, thermal ionization energy

PACS: 73.20.Hb, 73.25.+i, 31.15.E–

* Project supported by the Ph.D. Programs Fund of Ministry of Education of China (Grant No. 20093402110029), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2009CB939901).

† E-mail: bcpan@ustc.edu.cn