

第一性原理研究 Te-N 共掺 p 型 ZnO*

姚光锐¹⁾ 范广涵^{1)†} 郑树文¹⁾ 马佳洪¹⁾ 陈峻²⁾ 章勇¹⁾ 李述体¹⁾ 宿世臣¹⁾ 张涛¹⁾

1) (华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

2) (广东工业大学实验教学部, 广州 510006)

(2011 年 12 月 26 日收到; 2012 年 2 月 23 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法对 Te-N 共掺杂 ZnO 体系的晶格结构、杂质态密度和电子结构进行了理论分析. 研究表明, N 掺杂引起晶格收缩, 而 Te 的掺入引起晶格膨胀, 从而减小晶格应力促进 N 的掺杂, 并且 Te 由于电负性小于 O 而带正电, Te 在 ZnO 中作为等电子施主而存在. 研究发现, N 掺杂体系中在费米能级附件形成窄的深受主能级, 而 Te-N 共掺体系中, N 杂质带变宽, 空穴更加离域, 同时, 空穴有效质量变小, 受主能级变浅, 更有利于实现 p 型特性. 因此, Te-N 共掺有望成为一种更为有效的 p 型掺杂手段.

关键词: 氧化锌, p 型掺杂, 第一性原理, 电子结构

PACS: 61.72.Bb, 71.15.Mb, 71.20.Nr

1 引言

氧化锌 (ZnO) 由于优越的电学光学特性而成为学术界研究的热点^[1], 室温下带隙为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV^[2], 比室温热离子化能高很多, 因此更易在室温下实现高效率的激光发射. 与氮化镓 (GaN) 相比, ZnO 具有低介电常量、大光电耦合率、优良的压电、光电特性, 此外 ZnO 还具有高的晶体质量和良好的化学稳定性, 并且具有无毒、原料丰富、价格低廉等优点, 使 ZnO 成为一种比 GaN 等更具发展潜力的短波长发光材料, 在紫外及蓝光半导体发光器件^[3,4]、气体传感器^[5]、太阳能电池^[6]等领域都具有广泛的应用前景.

要制作 ZnO 基光电器件, 比如发光二极管和激光二极管, 需要同时具备 n 型 ZnO 和 p 型 ZnO. 然而, 由于低掺杂浓度和高杂质电离能, p 型 ZnO 很难实现. 到目前为止, 第一主族元素锂 (Li)、钠 (Na) 和钾 (K) 掺杂 ZnO 已有很多研究, 并且出现浅受主能级, 但是, 由于 Li, Na 和 K 的 s 态价电

子电离能很低和它们与锌 (Zn) 的离子半径失配很大, 当费米能级接近价带最大值时, 第一主族元素优先占据间隙位而呈施主特性, 因此第一主族元素掺杂不能实现 ZnO 的 p 型掺杂^[7]. 第一副族元素铜 (Cu)、银 (Ag) 和金 (Au) 掺杂 ZnO 也有研究, 但是, 由于 Cu, Ag 和 Au 的 d 电子轨道和 O 的 p 电子轨道具有相同的对称性而产生很强的 p-d 排斥作用, 第一副族的掺杂得到的受主能级很深^[8]. 第五主族元素中较为广泛的是采用氮 (N) 元素作为 ZnO 的 p 型掺杂物^[9-11], 这是由于 N 与 O 的离子半径几乎相同, 而且 N 是第五主族中 p 电子轨道能级最低的元素, 因此更加适合 ZnO 的 p 型掺杂. 但是由于 ZnO 的价带顶很低, 受主能级仍然较深, 实际上也很难获得 p 型 ZnO 半导体^[12]. 为了解决这个问题, Yamamoto 等^[13]曾提出共掺理论, 即通过 N 与镓 (Ga)、铝 (Al)、铟 (In) 等施主元素的共掺, 期望施主与受主能级之间的排斥作用能够使受主能级有所降低. 但是由于受主与施主的波函数之间通常存在差异, 能级之间的相互作用并不大, 因此收效并不明显^[14].

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176043), 广东省战略性新兴产业 LED 产业项目 (批准号: 2010A081002005, 2011A081301003) 和广东省教育厅产学研项目 (批准号: 2010B090400192) 资助的课题.

† E-mail: tutor.fan@yahoo.cn

第一性原理赝势法已广泛应用于材料计算模拟^[15-17]. 同时鉴于实验上已经有用 MBE 和 MOCVD 方法利用碲 (Te) N 共掺实现高质量 p 型 ZnO 的报道^[18-20], 但是尚未见到相关的理论分析. 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法, 通过对 Te-N 共掺杂 ZnO 体系晶体结构和电子结构的研究, 发现 Te 的引入对 ZnO 的 p 型掺杂有较为明显的改善.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P63MC$ 空间群, 对称性为 C_{6V-4} , 晶格常数 $a = b = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 其中 c/a 为 1.602, 较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. 文中计算所用的 ZnO $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞如图 1 所示, 由 ZnO 单晶胞沿基矢方向 a, b 分别扩展两个单位得到. Te-N 共掺杂时, Te 和 N 分别替代一个 O 原子, Te 和 N 通过同一个 Zn 原子相连. 从图中可以看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥, 它的棱长小于底面边长, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长. 因此晶体中 O^{2-} 配位多面体为 Zn-O₄ 四面体, Zn²⁺ 配位情况与 O 的相似.

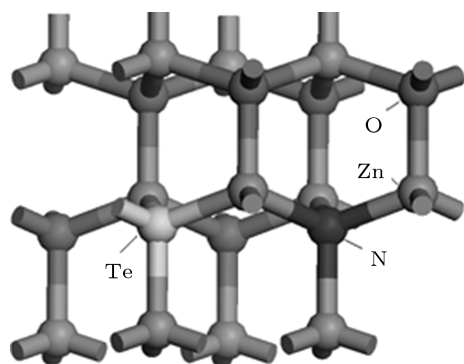


图1 Te-N 共掺纤锌矿 ZnO $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞

2.2 计算方法

文中所有的计算工作都是由 MATERIAL STUDIO 软件中的 Castep 软件包完成的. Castep^[21] 软

件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序: 利用平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基矢组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[21,22]. 计算中采用 GGA 近似的 PBE^[23] 方案来处理电子之间交换-相关作用, 选取 Zn, O, Te, N 各原子的价电子组态分别为 Zn-3d¹⁰4s², O-2s²2p⁴, Te-5s²5p⁴, N-2s²2p³. 为减少平面波基组的数量, 计算采用了超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, USP)^[24] 来处理离子实与价电子之间的相互作用, 并选取平面波截断能 E_{cut} 为 420 eV, 布里渊区的能量和电荷密度的积分采用 $8 \times 8 \times 6$ Monkors-Park^[25] 特殊 k 点. 几何结构优化要求原子间的相互作用力不大于 0.03 eV/Å, 原子的最大位移不大于 2.0×10^{-3} Å, 能量的收敛精度为每原子 1.0×10^{-5} eV/原子. 此外, 为得到良好的晶体质量, 结构优化要求晶体的内应力不大于 0.05 GPa, 优化完成后四个参数均应达到或优于收敛精度标准.

3 计算结果与讨论

3.1 ZnO 体相的计算

结构优化得到的 ZnO 超晶胞体积的晶格常数如表 1 所示. 可以看出, 晶格常数 a, c 的值和实验值及别人的计算结果能很好相符^[26,27]. 图 2 为纤锌矿 ZnO 的能带结构图. 可以看出 ZnO 的价带基本上可以分为两个区域, 即 -6.0—-4.0 eV 的下价带、-4.0—0 eV 的上价带区. 来源于 Zn 3d 态的下价带部分能级变化非常缓慢, 而 O 2p 贡献的上价带部分相对于 Zn 4s 的导带底比较平滑, 因此价带空穴具有大的有效质量. ZnO 是一种直接带隙半导体, 导带底和价带顶位于 Brillouin 区的 G 点处. 计算的带隙值为 0.746 eV, 与以往的理论计算结果相一致^[28-30]. 但是, 这远低于实验值 3.37 eV, 此种低估是密度泛函计算的常见问题^[31]. 对 ZnO 晶体而言, 主要是计算中过高地估计了 Zn 3d 的能量, 造成 Zn 3d 与 O 2p 相互作用的增大, 结果使价带带宽增大, 带隙偏低. ZnO 的分波态密度如图 3 所示, 可以看出, ZnO 上价带区主要是由 O 2p 态形成的, 而下价带区则主要是 Zn 3d 态贡献. 对于由 O 2s 态贡献的在 -18 eV 处的价带部分, 由于与其他两个价

带之间的相互作用较弱,将不作讨论.对于导带部分,其主要来源于 Zn 4s 态的贡献,且电子具有明显的从 Zn 4s 态到 O 2p 态的跃迁过程,引起氧位置处的局域态密度的引力中心向低能级方向移动,表明理想 ZnO 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属氧化物半导体材料 [32].

表 1 体相及掺杂纤锌矿 ZnO 的晶格常数

	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a
ZnO (实验值) ^[26]	3.258	5.220	1.602
ZnO (理论值) ^[27]	3.292	5.292	1.608
ZnO (计算值)	3.281	5.294	1.613
N 掺 ZnO	3.268	5.324	1.629
Te-N 共掺 ZnO	3.296	5.576	1.692

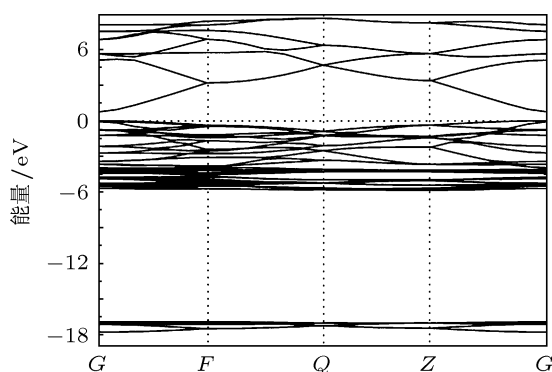


图 2 纤锌矿 ZnO 能带结构

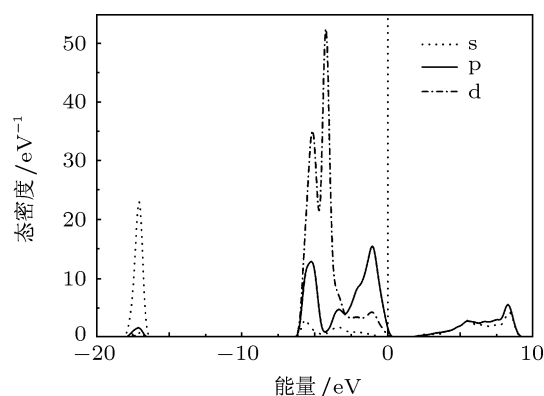


图 3 纤锌矿 ZnO 分波态密度

3.2 N 掺杂 ZnO 的计算

从表 1 可见 N 掺入后体系的晶格常数 a 变小, c 增大, 此外, 计算显示晶胞体积减小. 由于 O^{2-} 的离子半径为 0.132 nm, O 的共价半径为 0.073 nm, N^{3-}

的离子半径为 0.146 nm, N 的共价半径为 0.075 nm, 由后面的布居分析可以得出, N 与 Zn 之间化学键的共价成分大于 O 与 Zn 之间化学键的共价成分, 所以 N 以替位原子的形式掺杂时原胞体积反而有所减小, 与实验结果相符 [33], 但由于 N, O 的离子半径和共价半径相差不大, 所以超胞体积变化很小.

图 4 和图 5 可见 N 掺杂 ZnO 的总态密度和分波态密度. 可以看出, N 掺入后邻近的 Zn 的态密度变得弥散, 并向高能方向展开. 和体相 ZnO 相比在大约 -13.0 eV 处出现一个峰, 从分波态密度出可以看到该峰来自 N 2s 态. 图 5 可以看出, -18.5—-16.5 eV 附近的峰值主要来源于 O 2s 态电子, -6.3—-4.0 eV 附近的峰值主要来源于 Zn 3d 态、O 和 N 的 2p 态电子, -3—-0.7 eV 附近的峰值主要来自 O 2p 态电子. 在费米能级附近的尖峰对应 N 2p 和 N 邻近 Zn 3p 形成的成键态 [34], 由于受主轨道交叠在价带顶出现 N 2p 杂质带. N 掺杂是通过在费米能级附近引入受主态从而在价带顶处形成多余空穴载流子以实现 p 型 ZnO 的, 这部分多余载流子来源于 N 2p 态.

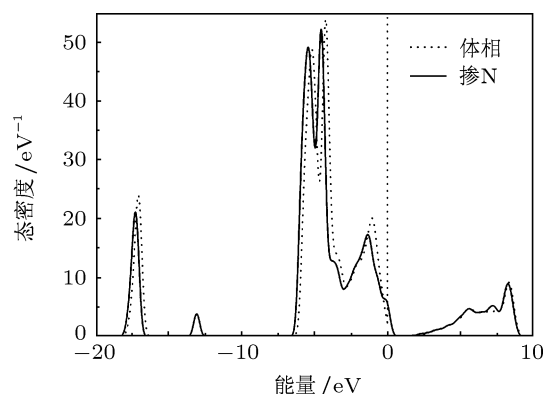


图 4 体相和 N 掺杂 ZnO 的总体态密度比较

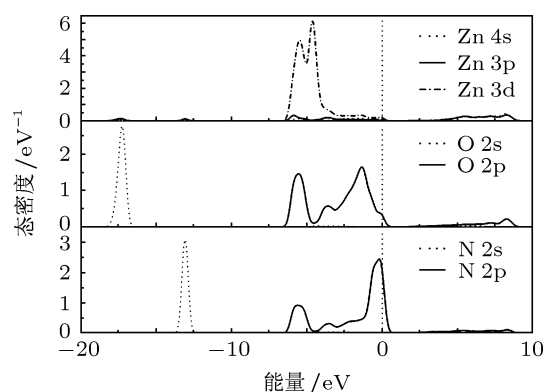


图 5 N 掺杂 ZnO 的分波态密度, Zn 为 N 的最近邻, O 为 c 轴平行的 N 的次近邻

表 2 显示 N 掺杂 ZnO 的电荷分布, 结果显示 N 替代 O 之后接受体材料转移的电子, 成为一个负电中心, 体现出了受主特征, 这部分电子主要分布在 N 的价态 p 轨道上, 来源于近邻 Zn 3d 和 O 2p 态电子的转移. 表 3 显示 N 掺杂 ZnO 体系的布居数和键长, 从电荷布居重叠数可以看出, N 原子与周围的 Zn 原子形成包含弱离子键成分的共价键, 并且平行于 c 轴方向的离子键成分比垂直于 c 轴方向的弱, 这是由于 N 的电负性比 O 的电负性弱. 而 Zn 原子与 O 原子之间键长和未掺杂时相比在 c 轴方向有所增加, 在与 c 轴垂直方向变化不大, 沿 c 轴方向布居数变化不大, 与 c 轴垂直方向布居数减小,

成键的共价性减弱.

表 2 体相及掺杂 ZnO 体系的电荷分布

	s	p	d	总计	电荷/e
ZnO : Zn	0.49	0.72	9.97	11.18	0.82
ZnO : O	1.86	4.96	0	6.82	-0.82
掺 N : Zn (N 近邻)	0.53	0.76	9.94	11.22	0.78
掺 N : O (Zn 近邻)	1.86	4.94	0	6.80	-0.80
掺 N : N	1.73	4.17	0	5.90	-0.90
共掺 : Zn (N 近邻)	0.62	1.02	9.94	11.58	0.42
共掺 : O (Zn 近邻)	1.87	4.91	0	6.78	-0.78
共掺 : Te	1.05	4.31	0	5.36	0.64
共掺 : N	1.75	4.10	0	5.85	-0.85

表 3 体相及掺杂 ZnO 体系的布居重叠数与键长

	Zn-O (⊥)	Zn-O (∥)	Zn-O 掺 N (⊥)	Zn-O 掺 N (∥)	Zn-N 掺 N (⊥)	Zn-N 掺 N (∥)	Zn-O 共掺 (⊥)	Zn-O 共掺 (∥)	Zn-N 共掺 (⊥)	Zn-N 共掺 (∥)	Te-Zn 共掺 (∥)
布居数	0.39	0.41	0.37	0.40	0.58	0.63	0.32	0.42	0.51	0.62	-1.29
键长/Å	1.999	2.008	2.023	2.007	1.951	1.949	2.084	1.980	1.991	1.992	2.541

⊥ 表示垂直于 c 轴方向; ∥ 表示平行于 c 轴方向.

3.3 Te-N 共掺杂 ZnO 的计算

从表 1 可见 Te-N 共掺杂体系的晶格常数增大, 与之相应的晶胞体积明显增大. 这是因为 Te (0.142 nm) 原子半径远大于 O 原子半径 (0.066 nm). 另外, 如表 3 所示, N 掺杂之后, Zn-N 键长约 0.195 nm 小于 Zn-O 键长, 而共掺后 Te-N 键长 0.254 nm 大于 Zn-O 键长. 因而 N 掺杂导致晶格收缩, Te-N 共掺导致晶格膨胀, 从而, 由于晶格应力减小, 共掺可能更有利于 N 的掺杂^[19].

图 6 和图 7 显示在价带顶附近 Te-N 共掺体系比 N 掺杂体系的杂质态更加离域, 因而 Te-N 共掺体系有比 N 掺杂体系更浅的受主能级, 同时有更小的空穴有效质量. 这和施主受主共掺杂的情形相似^[13,34,35], 我们对比图 5 和图 8 中的 N 2p 态密度, 发现和 N 掺杂体系相比, Te-N 共掺体系中的 N 2p 杂质带更宽, 而更宽的杂质带意味着空穴更加离域, 即可以用更低的 p 型掺杂剂浓度实现 p 型特性^[36].

图 5 和图 8 显示, 和 N 掺杂体系相比, Te-N 共掺后, Zn 3d 态密度的尖峰和劈裂消失, 并且向低能方向移动, 在费米能级附近的态密度变得接近于零. O 2p 态密度变得更加弥散同时向低能移动, 费米

能级处态密度已不存在. 我们结合表 3 可知, Te-N 共掺后的 Zn-O 键键长更小, 布居数更大, 这与 Zn 3d 和 O 2p 态密度杂化增强相关. N 的态密度变得非常弥散, 这与图 9 一致, 图 9(a) 中 N 掺杂时 N 原子的电子云显示具有明显的方向性的共价键特征, 图 9(b) 中 Te-N 共掺杂时, 电荷发生重新分配, N 周围电荷变得分散. 这同时也与表 3 的数据相符合.

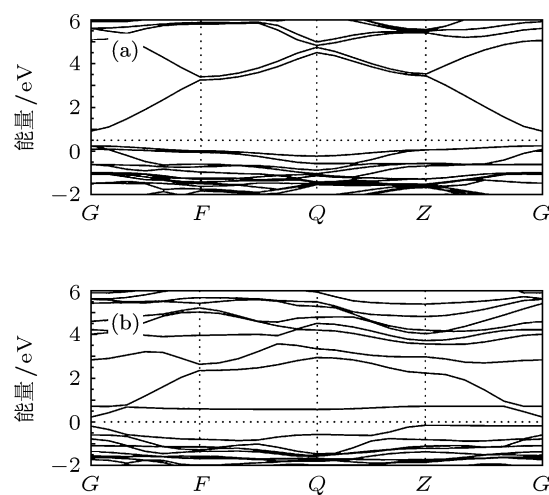


图 6 (a) N 掺杂 ZnO 能带结构; (b) Te-N 共掺 ZnO 能带结构

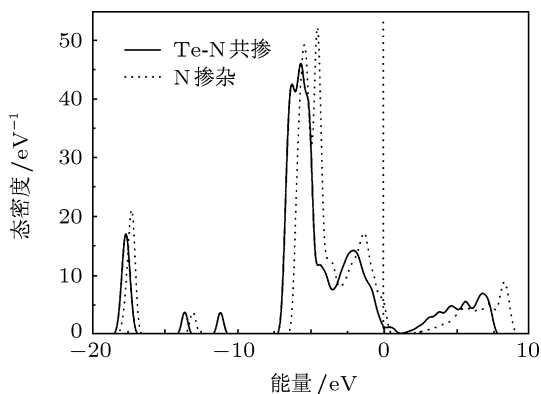


图7 N和Te-N共掺杂ZnO的总体态密度比较

这对实现p型掺杂是非常有利的, Li等指出在N掺杂ZnO之所以N是深受主能级的一个主要原因就

是N p态和Zn d态具有相同的 t_2 对称性而发生强烈耦合^[37].而这种耦合正如图9(c)所示.

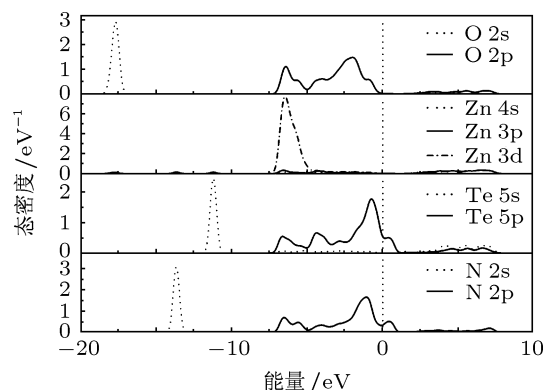


图8 Te-N共掺杂ZnO的分波态密度, Zn位于Te与N之间, O为c轴平行的N的次近邻

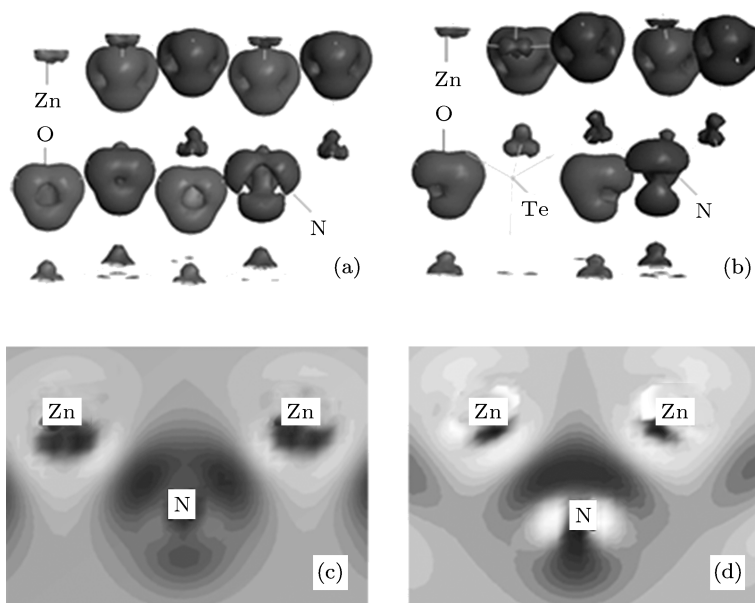


图9 (a) N掺杂ZnO差分电荷密度; (b) Te-N共掺杂ZnO差分电荷密度; (c) N掺杂ZnO中穿过N和两个近邻Zn平面的差分电荷密度; (d) Te-N共掺杂ZnO中穿过N和两个近邻Zn平面的差分电荷密度

根据Te的电负性(2.1)小于氧的电负性(3.44), 当放置在O位置时, Te将带正电荷充当等电子施主的角色, 并且Te这种行为已经被实验确认^[18]. 表2显示共掺时, Te的价电子转移数为0.64, 并且图9(b)也显示Te的电荷转移. 我们的结果和已经证实的推理^[18]相符. 图8显示Te的态密度和N的态密度有很强的耦合作用, 电荷从Te的p态向N的p态转移, N的p态向低能区移动, 从而形成更浅的受主能级. 这类似于激活施主Al, In, Ga和受主N的共掺杂理论^[13]. Yan等提出用施主受主复合物或者等价杂质掺

杂的办法来克服宽带隙半导体非对称掺杂^[38]. 对于II-VI主族宽带隙半导体Te就是这种等价杂质, 并且Te也已经促进N掺杂ZnSe的p型实现^[39].

关于Te-N共掺杂ZnO, 实验制备条件是多变的, 仅就设备来说, 就有脉冲激光沉积、分子束外延和化学气相沉积^[20]. 此外, 样品中含有点缺陷和线缺陷, 而理论上的模型通常理想化一些, 这也是为什么实验制备的N掺杂ZnO是n型的^[19], 而理论上包括本文的结果显示N是ZnO的p型掺杂剂. 但是, 对于Te-N共掺比N单独掺杂更有效

地实现 p 型 ZnO 这一点^[18], 实验和本文获得的结果相符. 先前实验用 X 射线双晶衍射测得的 Te-N 共掺 ZnO 样品 c 轴晶格常数比 N 掺杂 ZnO 更接近未掺杂 ZnO 样品, 而本文中 Te-N 共掺 ZnO 的 c 轴晶格常数更加偏离纯 ZnO. 就 Te (0.142 nm) 原子半径远大于 O 原子半径 (0.066 nm), 并且 Te 促进更多的 N 掺杂到 ZnO 中去这点来说, 实验结果有些反常, 但是考虑到实验样品的复杂性, Park 等^[18]只是说需要进一步调查. 实验显示 Zn-N 键长 (0.201 nm) 和 Zn-N 键长 (0.263 nm)^[19]. 本文表 3 的结果与实验较好地相符. Tang 等^[20]用 X 射线光电谱仪在 Te-N 共掺 ZnO 样品中测得 N-Zn-Te 成分, 并分析认为该成分中 N 的离化能比 N-Zn-O 成分中的更小, 这和本文建立模型以及图 6 和图 7 的分析结果完全相符. Park 等^[18,19]结合实验分析得出 Te 会转移电子成为等电子施主, 有利于 p 型的实现, 本文的表 2 和图 9(b) 得出了一致的结果. 本文的结果源自较为理想的模型, 如果考虑实验制备的样品在非平衡生长过程中会产生 C 杂质、CN 杂质、NN 杂质、Zn 间隙位、O 空位等缺陷, 就需要相当复杂计算, 这是值得继续研究的工作. 实验尚

未制备出具有实用价值 p 型 ZnO, 因而还会有大量的实验待做. 鉴于已有实验和本文结果, Te-N 共掺杂应该成为 p 型 ZnO 制备工作的一个重要方面. 制备 Te-N 共掺杂 ZnO 时, 一方面, 需要 Te 和 N 的掺入浓度. 另一方面要控制缺陷的引入, 因为大多数缺陷是施主特性会产生补偿效果.

4 结论

采用第一性原理赝势法对 Te-N 共掺杂 ZnO 体系的晶格结构、杂质态密度和电子结构进行了理论分析. 研究表明, N 掺杂引起晶格收缩, 而 Te 的掺入引起晶格膨胀, Te 在 ZnO 中作为等电子施主而存在. 研究发现, N 掺杂体系中在费米能级附件形成窄的深受主能级, 而 Te-N 共掺体系中, Te 的 p 态和 N 的 p 态强烈耦合, 电荷从 Te 原子向 N 原子转移, N 的 p 电子态密度向低能方向移动. 同时, Te-N 共掺杂体系的受主 N 杂质带变宽, 空穴的有效质量变小, 空穴更加离域, 有利于实现 p 型特性, 因此, Te-N 共掺有望成为一种更为有效的 p 型掺杂手段.

- [1] Pearton S J, Norton D P, Ip K, Heo Y W, Steiner T 2004 *J. Vac. Sci. Technol.* B **22** 932
- [2] Kang S H, Hwang D K, Park S J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 211902
- [3] Chang Y L, Zhang Q F, Sun H W, Jing L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 (in Chinese) [常艳玲, 张琦峰, 孙晖昊, 锦雷 2007 物理学报 **56** 2399]
- [4] Qiao Q, Li B H, Shan C X, Liu J S, Yu J, Xie X H, Zhang Z Z, Ji T B, Jia Y, Shen D Z 2012 *Mater. Lett.* **74** 104
- [5] Wang Z L 2003 *Adv. Mater.* **15** 432
- [6] Bar M, Reichardt J, Grimm A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 5370221
- [7] Yan Y F, Al-jassim M M, Wei S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181912
- [8] Yan Y F, Wei S H 2008 *Phys. Stat. Sol. (b)* **245** 641
- [9] Bian J M, Li X M, Zhang C Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4070
- [10] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T, Taga Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172103
- [11] Li J, Wei S H, Li S S, Xia J B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 081201
- [12] Park C H, Zhang S B, Wei S H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073202
- [13] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [14] Wei S H, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155211
- [15] Xing H Y, Fan G H, Zhang Y, Zhao D G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 450 (in Chinese) [荆海英, 范广涵, 章勇, 赵德刚 2009 物理学报 **58** 450]
- [16] 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]
- [17] Hu Z G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Chen Q Y, Dong C J, Linghu R F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1166 (in Chinese) [胡志刚, 段满益, 徐明, 周勋, 陈青云, 董成军, 令狐荣峰 2009 物理学报 **58** 1166]
- [18] Park S H, Minegishi T, Lee H J, Park J S, Im I H 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 093518
- [19] Park S H, Minegishi T, Oh D C, Lee H J, Taishi T, Park J S, Jung M, Chang J H, Im I H, Ha J, Hong S, Yonenaga I, Chikyow T, Yao T 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 031103
- [20] Tang K, Gu S L, Wu K P, Zhu S M, Ye J D, Zhang R, Zheng Y D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 242101
- [21] Segall M D, Lindan P J D, Probert MJ 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [22] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [25] Monkhorst H J, Park J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Decrempe S F, Datchi F, Saitta A M, Polian A, Pascarella S, DiCiccio A, Itie J P, Baudelet F 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [27] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z, Hess A C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [28] Zuo C Y, Wen J, Zhu S L, Zhong C 2010 *Opt. Mater.* **32** 595
- [29] Schleife A, Fuchs F, Furthmuller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [30] Osuch D, Lombardi E B, Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075202
- [31] Godby R W, Schluter M, Sham L J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10159
- [32] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57**

- 3318 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋 2008 物理学报 57 3318]
- [33] Chen L L, Lu J G, Ye Z Z, Lin Y M, Zhao B H, Ye Y M, Li J S, Zhu L P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252106
- [34] Wu H L, Zheng R S, Liu W, Meng S, Huang J Y 2010 *J. Appl. Lett.* **108** 053715
- [35] Katayama-Yoshida H, Nishimatsu T, Yamamoto T, Orita N 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 8901
- [36] Yamamoto T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L514
- [37] Li J B, Wei S H, Li S S, Xia J B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 081201
- [38] Yan Y F, Li J B, Wei S H, Al-Jassim M M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 135506
- [39] Vigué F, Vennegues P, Vezian S, Laugt M, Faurie J P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 194

First-principles study of p-type ZnO by Te–N codoping*

Yao Guang-Rui¹⁾ Fan Guang-Han^{1)†} Zheng Shu-Wen¹⁾ Ma Jia-Hong¹⁾
Chen Jun²⁾ Zhang Yong¹⁾ Li Shu-Ti¹⁾ Su Shi-Chen¹⁾ Zhang Tao¹⁾

1) (Institute of Opto-Electronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

2) (Experimental Teaching Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(Received 26 November 2011; revised manuscript received 23 February 2012)

Abstract

The crystal structure, density of states and electronic structures of Te–N doped ZnO are investigated from the first-principles pseudo-potential approach based on density functional theory. It is found that the incorporation of N into ZnO induces contraction of lattice, while Te incorporation will cause expansion of lattice. Thus, the co-doping of both Te and N is conducive to the incorporation of N with minimum lattice strain. Besides, Te atoms is positively charged because the electronegativity of Te is smaller than that of O. Consequently, Te atom is expected to act as an isoelectronic donor in ZnO. Moreover, the acceptor level of N doped ZnO is narrow and deep. While in the Te–N doped ZnO system, N-impurity bandwidth at the top of valence band becomes larger, while tends to delocalize the hole. Meantime, the system obtains shallower acceptor levels and lighter mass of acceptors. The results suggest that the codoping of Te–N is an effective p-type doping method in ZnO.

Keywords: ZnO, p-type doping, first-principles, electronic structure

PACS: 61.72.Bb, 71.15.Mb, 71.20.Nr

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176043), the Fund for Strategic and Emerging Industries of Guangdong Province (Grant Nos. 2010A081002005, 2011A081301003), and the Cooperation Project in Industry, University and Institution of Guangdong Province and Ministry of Education (Grant No. 2010B090400192).

† E-mail: tutor_fan@yahoo.cn