

氧空位浓度对ZnO电子结构和吸收光谱影响的研究*

侯清玉[†] 郭少强 赵春旺

(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

(2014年1月13日收到; 2014年4月3日收到修改稿)

目前, 氧空位对ZnO形成杂质能级的研究结果存在相反的结论, 深杂质能级和浅杂质能级两种实验结果均有文献报道, 并且, 在实验中高温加热的条件下, 氧空位体系ZnO中导带自由电子增加的来源认识不足. 为了解决此问题, 本文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, 建立了纯的与两种不同氧空位浓度ZnO超胞模型, 分别对模型进行了几何结构优化、态密度分布、能带分布、布居值和差分电荷密度的计算. 结果表明, 氧空位浓度越大, 系统能量越上升、稳定性越下降、形成能越高、氧空位越难、导带越向低能方向移动、电子跃迁宽度越减小、吸收光谱越红移. 这对设计制备新型氧空位ZnO体系光学器件有一定的理论指导作用.

关键词: 氧空位 ZnO, 电子结构, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Dx, 71.15.Nc

DOI: 10.7498/aps.63.147101

1 引言

氧化锌作为直接宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为3.37 eV, 激子束缚能为60 meV, 与其他光电子材料相比, 具有低介电常量、大光电耦合率、高的化学稳定性、优良的压电以及很好的化学稳定性, 在光电材料方面一直受到国内外学术界的广泛关注^[1-5].

目前, 在实验上已就氧空位对ZnO薄膜的影响进行了广泛的研究, Lin等^[6]采用直流溅射法使其ZnO薄膜绿色发光中心沉积在硅衬底上, 结果表明, 引起绿色发光的来源是锌氧反位造成的. Gao等^[7]实验研究氧空位对过氧化锌(ZnO₂)纳米薄膜磁性能的影响, 结果表明, 在室温条件下, 氧空位对ZnO₂产生铁磁性. Li等^[8]实验研究氧空位对ZnO两极催化活性的影响, 结果表明, 氧空位对ZnO的(0001)和(000 $\bar{1}$)面催化活性较强. 在理论

计算上, 用第一性原理研究氧空位对ZnO光电性能影响也很广泛. 成丽等^[9]用第一性原理研究氧空位对ZnO电子结构和光学性质的影响, 结果表明, ZnO_{0.875}晶体是单轴晶体, 并且在低能区域存在因氧缺陷而造成的一些光学特性的变化. Zhao等^[10]用第一性原理研究本征缺陷对ZnO形成能的影响, 结果表明, 锌空位和氧空位形成能较低, 锌空位和氧空位在本征缺陷ZnO中容易形成. 尽管氧空位对ZnO光电性能影响的研究在国内外均有报道, 但是, 氧空位对ZnO中形成的杂质能级是浅的或深的施主能级仍存在着一定的分歧. 文献^[11]的实验表明, 在1100 °C的Zn蒸汽中对ZnO进行退火, 结果发现导带自由电子增加的现象, 为了解释电子增加的原因, 他们分析认为氧空位具有较浅的施主杂质能级. 该结果与文献^[12]的实验结果相悖. 为了解决该问题, 本文用第一性原理研究了两种不同氧空位浓度对ZnO电子结构和吸收光谱的影响, 得出了有意义的结果, 并对存在的问题给出了合理的理

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 51261017)、教育部“春晖计划”和内蒙古自治区高等学校科学研究项目(批准号: NJZZ13099)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

论解释.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

计算所用的理想模型是 ZnO 六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6v-4$. 计算分别采用纯的 ZnO ($1 \times 1 \times 1$) 单胞模型、空位一个氧原子的 $Zn_{24}O_{23}$ ($3 \times 2 \times 2$) 超胞模型, 氧空位摩尔分数约为 0.0417; 空位两个氧原子的 $Zn_{24}O_{22}$ ($3 \times 2 \times 2$) 超胞模型, 氧空位摩尔分数约为 0.0833. 本文对纤锌矿结构合金进行了电子结构和吸收光谱的第一性原理研究. 因为建模是空位氧原子, 所以对纤锌矿结构没有相变的影响.

2.2 计算方法

本文采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 框架下的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 平面波赝势方法 [13–15], 用 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述. 所选赝势为超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, USP). 用于构建赝势的电子组态分别为 $Zn3d^{10}4s^2$, $O2s^22p^4$. 计算在不固定任何参数下的几何结构优化, 并且把能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为 1.0×10^{-5} eV/atom; 作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa, 公差偏移

为 0.0001 nm; 对应的布里渊区 k 点的选取分别为 $9 \times 9 \times 5$ (单胞), $3 \times 4 \times 2$ ($Zn_{24}O_{23}$ 超胞) 和 $3 \times 4 \times 2$ ($Zn_{24}O_{22}$ 超胞). 计算采用 GGA+ U 的方法, 经尝试后发现, Zn 取 U 为 5.5 eV, O 取 U 为 8 eV 较理想. 电子自旋极化处理, 能量截断半径设为 340 eV. 首先对所有模型进行几何结构优化计算, 在此基础上, 对电子结构和吸收光谱进行计算.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和稳定性分析

氧空位前后 ZnO 体系几何结构优化后折合的单胞晶格常数见表 1. 从表 1 中看出, 纯的 ZnO 单胞的晶格常数与文献 [16] 的实验结果相符合. 氧空位后由于体系的局部受到破坏, 体系的晶格常数略微变化. 氧空位浓度越增加, 系统能量越升高, 稳定性越下降.

氧空位形成能是用来分析氧空位难易程度的物理量, 氧空位形成能 E_f 的表达式 [17] 为

$$E_f(V_O, ZnO) = E_{tot}(ZnO, V_O) - E_{tot}(ZnO, pure) + E_O, \quad (1)$$

其中, $E_{tot}(ZnO, V_O)$ 是氧空位后体系的总能量, $E_{tot}(ZnO, pure)$ 是与氧空位超胞体系相同的纯 ZnO 总能量, E_O 氧原子能量. 各体系形成能得到结果如表 1 所示. 从表 1 看出, 氧空位浓度越增加, 形成能越高, 氧空位越难.

表 1 结构优化后合金的折合晶胞参数和总能量及形成能

	类型	E/eV	E_f/eV	a/nm	b/nm	c/nm
实验值	ZnO			0.3249[16]	0.3249[16]	0.5205[16]
	ZnO	-4291		0.3291	0.3291	0.5302
本文工作	$Zn_{24}O_{23}$	-4255	1.77	0.3306	0.3308	0.5326
	$Zn_{24}O_{22}$	4251	5.73	0.3275	0.3272	0.5237

3.2 布居值分析

为了能够直观地分析氧空位后 ZnO 体系的微观机理, 计算了氧空位后 ZnO 的布居值和键长, 见表 2. 从表 2 可以看出, 氧空位浓度越增加, 氧空位 ZnO 体系平行于 c 轴方向和垂直于 c 轴方向布居值越增加、共价键越增强、键长越短. 这与上述晶格常数分析结果相符合.

表 2 氧空位体系 ZnO 的键长和方向及布居值

类型	键方向	布居值	键长/nm
$Zn_{24}O_{23}$	Zn—O ($\parallel c$)	0.42	2.036
	Zn—O ($\perp c$)	0.36	2.049
$Zn_{24}O_{22}$	Zn—O ($\parallel c$)	0.45	1.999
	Zn—O ($\perp c$)	0.38	2.024

3.3 净电荷数分析

为了支撑后面分析氧空位前后 ZnO 体系的分波态密度分布的机理, 计算得出氧空位前后 ZnO 体系的 O 原子和 Zn 原子的净电荷分布, 见表 3. 从表 3 看出, 与纯的 ZnO 净电荷数相比较, 氧空位体系 O 原子的净电荷数减小; Zn 原子的净电荷数增加. $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞体系相比较, 氧空位浓度越增加, O 原子和 Zn 原子的净电荷数均减小. 这在后面分析氧空位体系分波态密度分布中将进一步获得验证.

3.4 差分电荷密度分析

为了直观地比较氧空位前后 ZnO 的键型变化的特征, 对其进行差分电荷密度分布分析. 计算得出, 纯的 $Zn_{24}O_{24}$ 超胞和氧空位后 $Zn_{24}O_{23}$ 超胞沿 (110) 方向的差分电荷密度分布如图 1(a), (b) 所示. 对比图 1(a), (b), 氧空位体系中 Zn—O 键之间

表 3 氧空位前后 ZnO 体系的净电荷数分布

类型	O/e	Zn/e
ZnO	-0.950	0.950
$Zn_{24}O_{23}$	-0.945	1.120
$Zn_{24}O_{22}$	-0.941	1.026

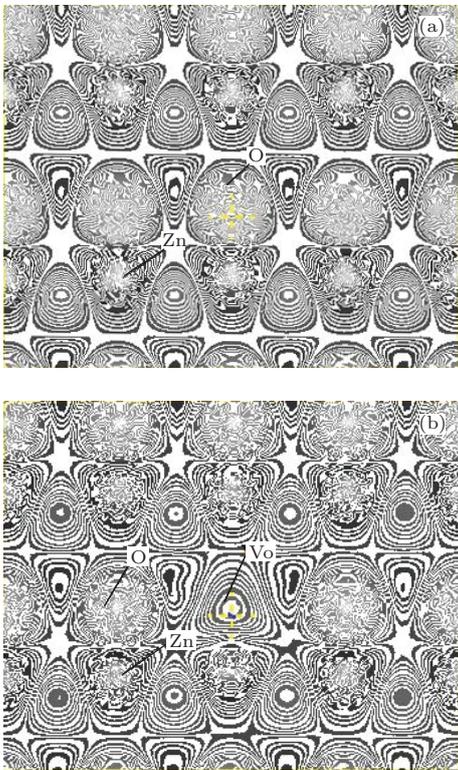


图 1 差分电荷密度分布 (a) 纯的 $Zn_{24}O_{24}$ (110) 面; (b) $Zn_{24}O_{23}$ (110) 面

的电子云增强、共价键增强. 这与上述布居值分析结果相符合.

3.5 氧空位前后体系的能带结构分析

计算得出, 氧空位前后体系的能带结构分布如图 2(a)—(c) 所示. 从图 2(a) 看出, 纯的 ZnO 的费米能级在价带顶附近 (图中费米能作为能量零点, 以下类同), 纯的 ZnO 价带由 Zn3d 和 O2p 两部分组成, 价带顶主要由 O2p 态决定, 导带由 Zn4s 和 O2p 两部分组成, 导带底由 Zn4s 态决定. 此计算结果与文献 [18] 结果相一致, 这里不再赘述. $+U$ 值修正后, 纯的 ZnO 单胞的最小禁带约为 $E_g = 3.37$ eV. 计算结果与文献 [19] 的实验结果相符合.

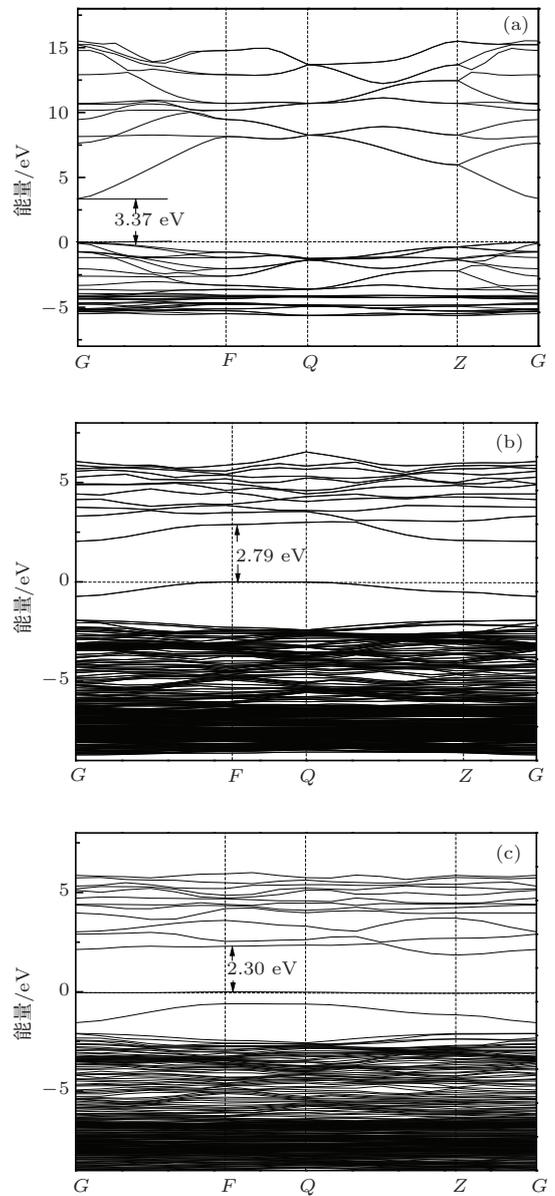


图 2 能带结构分布 (a) 纯的 ZnO; (b) $Zn_{24}O_{23}$; (c) $Zn_{24}O_{22}$

计算得出, $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞的能带结构分布如图 2(b), (c) 所示. 由于空位一个氧原子放出两个电子, 即, $O_{\text{O}}^{\times} = \frac{1}{2}O_2 + V_{\text{O}} + 2e'$, 所以, 氧空位 ZnO 体系均是 n 型半导体. 这与文献 [20] 的实验结果相符合. 由于深能级是指杂质能级很接近价带顶的电子束缚态, 深杂质能级的位置位于禁带中心附近, 电离能较大. 从图 2(b), (c) 看出, 由于 $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞体系的杂质能级(离导带最小宽度分别约为 2.79 和 2.30 eV) 位于禁带(禁带宽度分别约为 3.93 和 4.23 eV) 中心附近, 所以都是深施主杂质能级. 计算结果与文献 [12] 报道的实验结果相符合, 而文献 [11] 实验中分析认为杂质能级为浅施主能级的说法值得商榷. 由于从图 2(b), (c) 看出, 虽然氧空位后体系的杂质能级为深施主能级, 但是, 幸运的是费米能级与杂质能级有部分重叠现象. 那么, 在文献 [11] 中氧空位 ZnO 体系在高温加热的条件下, 为什么在导带中会引起自由电子增加呢? 下面从常规半导体理论给出合理的解释.

3.6 电子增加现象的理论解释

根据半导体物理学理论 [21] 可知, 杂质能级上积累非平衡电子数可由下式表示

$$\Delta n_t = \frac{N_t n_1}{(n_0 + n_1)^2} \Delta n, \quad (2)$$

其中, Δn_t 是杂质能级上积累非平衡电子数, N_t 是复合中心浓度, n_1 是费米能级 E_F 与本征费米能级 E_i 重合时导带平衡电子浓度, n_0 是平衡电子浓度, Δn 是非平衡电子浓度. 显然, 使得 Δn_t 最大的 n_1 值是

$$n_1 = n_0, \quad (3)$$

而相应的 Δn_t 值是

$$(\Delta n_t)_{\max} = \frac{N_t}{4n_0} \Delta n. \quad (4)$$

上面两式表示杂质能级的位置最有利于陷阱作用(杂质能级上积累非平衡载流子的现象称为陷阱效应 [21]) 的情形.

当然, 一定的杂质能级能否成为陷阱, 还决定于杂质能级的位置. 最有利于陷阱作用的杂质能级位置由 (2) 式决定, 它说明杂质能级与平衡时费米能级重合时, 最有利于陷阱作用. 那么, 从图 2(b), (c) 看出, 虽然氧空位后体系的施主杂质能级为深施主能级, 但是, 费米能级与杂质能级有部分重叠

现象. 因此, 杂质能级上的部分电子受到热激发或光照射的条件下, 电子激发到导带的概率将迅速提高. 然而, 文献 [11] 实验中发现氧空位 ZnO 体系导带中引起了自由电子增加的现象, 由此认为氧空位 ZnO 体系具有较浅的施主能级是误判. 本文的计算结果与实验结果 [12] 相符合.

3.7 电子跃迁所需最低能量分析

从图 2(b), (c) 看出, 由于 $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞体系的费米能级与杂质能级有部分重叠. 因此, 电子从杂质能级与费米能级重叠的 F 处到导带跃迁时所需的能量最低. 计算得出, $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞体系的深杂质能级到导带的最小宽度分别为 2.79 和 2.30 eV. 计算结果表明, 氧空位浓度越增加, 电子跃迁所需能量越低.

为了说明氧空位浓度越增加, 氧空位体系的深施主杂质能级到导带底的最小宽度越变窄的机理, 很有必要从分波态密度进行深入分析和讨论.

3.8 分波态密度分析

计算得出 $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞体系的分波态密度分布如图 3(a), (b) 所示. 由于 s—p 反键作用导带底向高能方向移动. 比较图 3(a), (b) 分波态密度分布发现, 氧空位浓度越增加, $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞体系的 Zn4s 和 O2p 态电子数越减小. 这与上述净电荷数分析结果相一致. 同时, Zn4s 和 O2p 反键杂化耦合越减弱, 导带底向高能方向移动越减弱, 电子从杂质能级和费米能级重叠处到导带底的宽度越减小. 这与上述能带结构分析结果相一致.

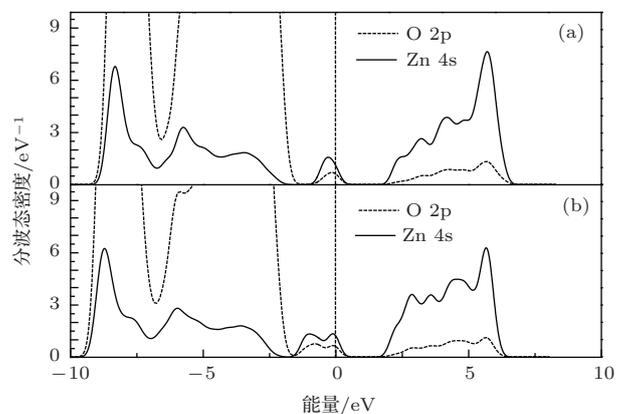


图3 分波态密度分布 (a) $Zn_{24}O_{23}$; (b) $Zn_{24}O_{22}$

3.9 氧空位前后体系吸收光谱分析

计算得出, 氧空位体系 $Zn_{24}O_{23}$ 超胞和 $Zn_{24}O_{22}$ 超胞的可见光吸收光谱分布如图 4 所示. 从图 4 中发现, 本文限定的氧空位浓度范围内, 氧空位浓度越增加, 氧空位 ZnO 体系的吸收光谱越向低能方向移动. 这一结果与能带结构分布和分波态密度分布分析结果相符合. 根据半导体物理学知道, 吸收可见光最长波长公式为

$$\lambda = \frac{1.24}{\Delta E}, \quad (5)$$

其中, ΔE 是氧空位体系的深施主杂质能级与费米能级重叠处到导带底的最小宽度. 把上述已知数据代入 (5) 式计算得出, $Zn_{24}O_{23}$ 和 $Zn_{24}O_{22}$ 两种超胞体系的最长波长分别为 446 nm 和 539 nm. 计算结果表明, 氧空位浓度越增加, 最长波长越长. 在本文限定的氧空位浓度范围内, 两种体系的最长波长在蓝、绿光附近. 计算结果与实验结果^[11]相符合. 这对设计制备新型氧空位体系 ZnO 光学器件有一定的理论参考价值.

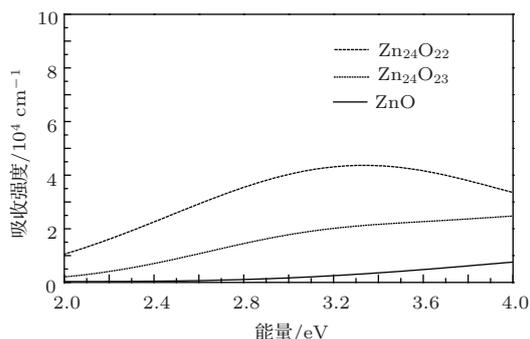


图4 氧空位前后体系 ZnO 吸收光谱分布

4 结 论

本文用第一性原理研究氧空位浓度对 ZnO 的电子结构和吸收光谱的影响. 归纳得出如下结论:

1) 氧空位浓度越大, 系统能量越上升、稳定性越下降、形成能越高、氧空位越难;

2) 与纯的 ZnO 相比, 氧空位 ZnO 体系共价键增强; 氧空位浓度越增加, 氧空位 ZnO 体系平行于 c 轴方向和垂直于 c 轴方向布居值越增加、共价键增强、键长越短;

3) 与纯的 ZnO 的净电荷数相比, 氧空位体系 O 原子的净电荷数减小, Zn 原子的净电荷数增加; 氧空位浓度越增加, 氧空位体系 O 原子的净电荷数越减小; Zn 原子的净电荷数先增加后减小, 但是均大于纯的 Zn 原子的净电荷数;

4) 氧空位后体系 ZnO 中形成深施主杂质能级, 并且, 氧空位浓度越增加, 氧空位 ZnO 体系电子跃迁所需的能量越减小, 吸收光谱红移越明显;

5) 理论上合理解释了氧空位后 ZnO 体系导带中自由电子增加的现象.

参考文献

- [1] Yu A, Qian J S, Pan H, Cui Y M, Xu M G, Tu L, Chai Q L, Zhou X F 2011 *Sensor Actuat. B* **158** 9
- [2] Razali R, Zak A K, Majid W H A, Darroudi M 2011 *Ceram. Int.* **37** 3657
- [3] Vinodkumar R, Lethy K J, Beena D, Detty A P, Navas I, Nayar U V, Pillai V P M, Ganesan V, Reddy V R 2010 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **94** 68
- [4] Karamdel J, Dee C F, Majlis B Y 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6164
- [5] Ye N, Chen C C 2012 *Opt. Mater.* **34** 753
- [6] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [7] Gao D, Zhang J, Yang G J, Qi J, Si M S, Xue D S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 16405
- [8] Li G R, Hu T, Pan G L, Yan T Y, Gao X P, Zhu H Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 11859
- [9] Cheng L, Zhang Z Y, Shao J X 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 846 (in Chinese) [成丽, 张子英, 邵建新 2011 物理化学学报 **27** 846]
- [10] Zhao J L, Zhang W Q, Li X M, Feng J W, Shi X 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 1495
- [11] Halliburton L E, Giles N C, Garces N Y, Luo M, Xu C C, Bai L H, Boatner L A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 172108
- [12] Vlasenko L S, Watkins G D 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125210
- [13] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [14] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 107
- [15] Zhang D L, Xu X G, Wang W, Zhang X, Yang H L, Wu Y, Ma C Z, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 112
- [16] Janotti A, Vander W C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [17] Chen L J, Hou Z F, Zhu Z Z, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2229 (in Chinese) [陈丽娟, 侯柱锋, 朱梓忠, 杨勇 2003 物理学报 **52** 2229]
- [18] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [19] Mapa M, Sivaranjani K, Bhange D S, Saha B, Chakraborty P, Viswanath A K, Gopinath C S 2010 *Chem. Mater.* **22** 565
- [20] Look D C, Hemsley J W, Sizelove J R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2552
- [21] Shen X C 2002 *Semiconductor Spectroscopy and Optical Properties* (Beijing: Science Press) pp136–137 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (第二版) (北京: 科学出版社) 第 136—137 页]

First-principle study of the effects of oxygen vacancy on the electronic structure and the absorption spectrum of ZnO*

Hou Qing-Yu[†] Guo Shao-Qiang Zhao Chun-Wang

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

(Received 13 January 2014; revised manuscript received 3 April 2014)

Abstract

Nowadays, the studies of the influence of oxygen vacancy on forming impurity level of ZnO have obtained contrary conclusions. The experimental results about both the deep impurity level and the shallow impurity level are reported. However, under the high temperature heating condition, the origin of free electron increasing in conduction band of ZnO with oxygen vacancy is not sufficiently understood. To solve this problem, according to the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential of the density functional theory, we set up the models for a pure ZnO cell and two different oxygen vacancy concentration supercells of ZnO, and perform the geometrical optimization for three models. The density of state, band structure, population and differential electron density are also calculated. Calculation results indicate that with the increase of oxygen vacancy concentration, the total energy increases and the formation energy will be greater. It makes the stability decline and the oxygen vacancy harder. Meanwhile, its conduction band minimum shifts toward low energy, the electron transition width decreases, and the absorption spectrum is red-shifted. It shows that these results may be helpful for the future experimental design and also for the preparation of optical device with oxygen vacancy of ZnO.

Keywords: oxygen vacancy of ZnO, electronic structure, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Dx, 71.15.Nc

DOI: [10.7498/aps.63.147101](https://doi.org/10.7498/aps.63.147101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017), the Ministry of Education "Spring Sunshine" Plan Funding, China, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

[†] Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com