

**Be, Mg, Mn掺杂CuInO<sub>2</sub>形成能的第一性原理研究**

莫曼 曾纪术 何浩 张晓null 杜龙 方志杰

**The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped CuInO<sub>2</sub>**

Mo Man Zeng Ji-Shu He Hao Zhang Liang Du Long Fang Zhi-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 106102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182255

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182255>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN  
物理学报. 2018, 67(8): 087501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504>

Al, Fe, Mg掺杂Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>  
物理学报. 2015, 64(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.087101>

第一性原理研究Zr的掺杂对Xe在UO<sub>2</sub>中溶解能力的影响

Influence of Zr doping on solubility of Xe in UO<sub>2</sub>: A first-principle study  
物理学报. 2018, 67(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171863>

MoO<sub>3</sub>/Si界面区钼掺杂非晶氧化硅层形成的第一性原理研究

First principle study of formation mechanism of molybdenum-doped amorphous silica in MoO<sub>3</sub>/Si interface  
物理学报. 2019, 68(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190067>

第一性原理研究钨掺杂对锐钛矿物性的影响

A first-principle study of the effect of W-doping on physical properties of anatase TiO<sub>2</sub>  
物理学报. 2015, 64(24): 247201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.247201>

# Be, Mg, Mn 掺杂 CuInO<sub>2</sub> 形成能的第一性原理研究\*

莫曼<sup>1)</sup> 曾纪术<sup>2)</sup> 何浩<sup>2)</sup> 张晔<sup>1)</sup> 杜龙<sup>1)</sup> 方志杰<sup>1)2)†</sup>

1) (广西科技大学理学院, 柳州 545006)

2) (广西科技大学材料科学与工程研究中心, 柳州 545006)

(2018 年 12 月 24 日收到; 2019 年 4 月 10 日收到修改稿)

研制开发新型的光电材料对促进社会经济发展具有重要的科学意义和实用价值. 利用宽禁带 CuInO<sub>2</sub> 钢基材料实现全透明光电材料是目前深入研究的热点. 通过基于密度泛函的第一性原理计算方法, 本文计算出掺杂元素 Mg, Be, Mn 在 CuInO<sub>2</sub> 的形成能. 计算结果表明, 施主类缺陷 (如掺杂元素替代 Cu 原子或进入间隙位置) 由于较高的形成能和较深的跃迁能级, 很难在 CuInO<sub>2</sub> 材料中出现 N 型导电; 而受主缺陷中, 在氧原子化学势极大的情况下, Mg 原子替代 In 能成为 CuInO<sub>2</sub> 理想的受主缺陷. 计算结果可为制备性能优异的 CuInO<sub>2</sub> 材料提供指导.

**关键词:** CuInO<sub>2</sub>, 掺杂, 形成能

**PACS:** 61.72.U-, 71.55.-i

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182255

## 1 引言

透明导电氧化物 TCO (transparent conductive oxide) 不仅具有良好的电学性能, 也具有良好光学透射性能. 人们将透明导电氧化物广泛应用于太阳能电池、平面显示、特殊功能窗口涂层等光电器件领域<sup>[1]</sup>. 常见的透明导电氧化物 TCO 薄膜如 ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 等<sup>[2-4]</sup> 作为新一类性能优越、用途广泛的 TCO 薄膜材料体系, 已经工业化并得到广泛使用. 然而, 目前广泛研究和应用的 TCO 材料大多数是 N 型导电材料. 为了能够制备出透明二极管以及更多透明导电器件, 需要研制性能优越、工艺稳定以及能够实用化的 P 型导电 TCO 材料. 如果将 P 型 TCO 材料与 N 型 TCO 材料进行

复合得到透明导电器件, 将使得透明导电氧化物在应用方面得到很大的发展. 然而与数量众多的 N 型 TCO 材料相比, P 型 TCO 材料非常少, 而且 P 型 TCO 的导电性能与 N 型 TCO 的导电性能相差很大, 通常情况下 P 型 TCO 的电导率要比 N 型 TCO 的电导率低 3—4 个数量级. 由于缺乏性能良好的 P 型 TCO 材料, 目前仍无法实现具有良好性能的全透明的 P-N 结, 因此, 研制性能优越、工艺稳定的 P 型 TCO 材料成为拓展透明导电氧化物应用所必须面对的课题.

1997 年, 日本的科学家首次设计出具有较高载流子浓度和高电导率的 P 型 TCO 材料——CuAlO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, 这一研究成果发表在《Nature》上. CuAlO<sub>2</sub> 具有铜铁矿结构, 其室温电导率为 0.95 S·cm<sup>-1</sup>, Seebeck 系数为 +138 (正值表明材料具有 P 型导电特性), 光学禁带宽度为 3.5 eV, 在 500 nm

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11464003, 11864005)、广西自然科学基金 (批准号: 2017GXNSFAA198315)、柳州市科技计划项目 (批准号: 2016B040202) 和广西高校中青年教师基础能力提升项目 (批准号: 2018KY0324) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nmfang@semi.ac.cn

厚度下,  $\text{CuAlO}_2$  的可见光透射率达到 80%, 表明该体系可以满足透明电子学的要求. 虽然  $\text{CuAlO}_2$  的电导率与  $\text{ZnO}$  等 N 型 TCO 材料的电导率相比仍比较低, 但是这一具有里程碑意义的研究发现还是极大地吸引了人们对 P 型 TCO 材料的兴趣<sup>[6]</sup>. 在发现  $\text{CuAlO}_2$  具有 P 型导电性能之后, 一系列 P 型铜铁矿类 TCO 材料也陆续被发现具有 P 型导电特性<sup>[7-14]</sup>.

在目前 P 型铜铁矿类 TCO 材料中,  $\text{CuInO}_2$  作为具有极大带隙值的 P 型 TCO 材料, 而且具有双性掺杂的性能, 即可进行 N 型和 P 型掺杂. 因此,  $\text{CuInO}_2$  受到许多人的重视. 但是众多实验结果<sup>[15-17]</sup> 表明  $\text{CuInO}_2$  材料高的电阻率和低的透光率仍旧是制约其发展的两大难题, 如何进一步提高  $\text{CuInO}_2$  材料的导电性能并同时保证其较高的光学性能是以后努力研究的方向之一, 对  $\text{CuInO}_2$  掺杂将成为解决这一问题的有效途径. 而选用何种类型的掺杂元素、采用何种掺杂技术则是制备高质量和高发光性能钢基光电材料的关键所在. 目前对  $\text{CuInO}_2$  掺杂改性的研究已有报道<sup>[18-20]</sup>, 其中吴平等<sup>[21]</sup> 用 Sn, Ca 元素对  $\text{CuInO}_2$  材料里的 In 元素进行替位掺杂研究, 发现 Sn, Ca 掺杂之后的杂质能级都是属于深能级, 因此对提高  $\text{CuInO}_2$  材料的导电性帮助不大. 到目前为止, 对  $\text{CuInO}_2$  材料的掺杂元素选择主要为 Sn, Ca 元素, 而对具有其他的掺杂金属则还没有涉及. 为了更好地了解对  $\text{CuInO}_2$  材料的掺杂性能, 本文选择掺杂元素

Be, Mg, Mn 对  $\text{CuInO}_2$  进行掺杂改性研究, 分别对替代 Cu、替代 In、进入间隙位三种掺杂模式进行基于密度泛函的第一性原理计算, 研究掺杂元素在  $\text{CuInO}_2$  材料中的微观作用机理, 研究成果可为设计和开发高效率的新型光电材料提供崭新的研究思路.

## 2 计算方法和计算模型

$\text{CuInO}_2$  的晶体结构属于  $R3m$  空间群, 晶胞中具有 3 个特征结构单元: 1) 平行  $C$  轴分布的 O-Cu-O 哑铃结构; 2) 垂直  $C$  轴的六角 Cu 层; 3)  $\text{InO}_6$  八面体结构, 其中 In 位于八面体内 (见图 1). 总能计算中原子赝势则采用投影缀加波 (PAW) 赝势<sup>[22,23]</sup>, 交换关联势采用局域密度近似 (LDA)<sup>[24,25]</sup>, 采用软件包 VASP 进行计算<sup>[26,27]</sup>. 能带结构计算采用包含四个原子的原胞, 在计算的超晶胞中则包括 108 个原子, 计算过程中所有的原子都被弛豫到 H-F 受力最小. 截断能设置为 400 eV. 布里渊区的  $K$  点设置为  $1 \times 1 \times 1$  Monkhorst-Pack 网格<sup>[28,29]</sup>. 对于带电荷的缺陷, 计算中引入一个均匀电荷背景以保持整个周期性超晶胞的电中性, 而且所有超晶胞计算都采用同样的  $K$  点设置. 单质的化学势也是在 LDA 和 PAW 势的总能计算中获得.  $\text{CuInO}_2$  材料中所考虑的价电子为 Cu 的 3d 和 4p 电子, O 的 2s 和 2p 电子, In 的 5d 和 6s 电子; 对于掺杂元素 Be, Mg, Mn, 价电子包括

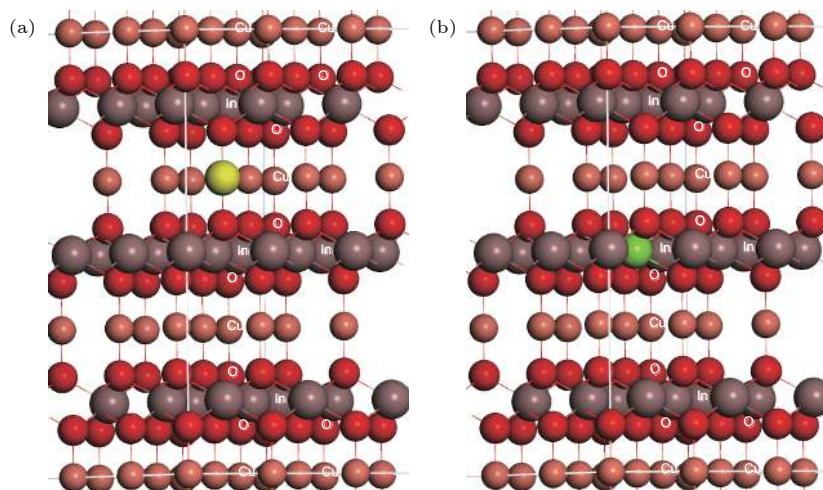


图 1  $\text{CuInO}_2$  晶体结构图, 图中红色原子为 O 原子, 灰色原子为 In 原子, 棕色原子为 Cu 原子 (a) 黄色掺杂原子替代 Cu 原子的情况; (b) 绿色掺杂原子替代 In 原子的情况

Fig. 1. The crystal structure of the  $\text{CuInO}_2$ , the red atoms are O atoms, the brown atoms are Cu atoms, the purple atoms are In atoms: (a) Substituting yellow dopant atom for Cu atom; (b) substituting green dopant atom for In atom.

Be 的 2s 电子, Mg 的 3s 和 3p 电子, Mn 的 3d 和 4s 电子.

为了提高和调整 CuInO<sub>2</sub> 材料 P 型电导率, 我们计算了掺杂形成能和缺陷跃迁能级. 根据形成能的定义<sup>[30,31]</sup>, 形成能由单质原子的化学势和电子的费米能决定:

$$\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + n_{Cu}\mu_{Cu} + n_{In}\mu_{In} + n_O\mu_O + n_A\mu_A + qE_F, \quad (1)$$

$$\Delta E(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E_0(\text{CuInO}_2) + n_{Cu}\mu_{Cu}^0 + n_{In}\mu_{In}^0 + n_O\mu_O^0 + n_A\mu_A^0 + qE_{VBM}, \quad (2)$$

此处  $E(\alpha, q)$  为有缺陷  $\alpha$  并且带电荷  $q$  的超晶胞总能;  $E_0(\text{CuInO}_2)$  为没有任何缺陷的超晶胞总能;  $n_{Cu}$ ,  $n_O$ ,  $n_{In}$ ,  $n_A$  分别表示在形成缺陷时组分 Cu, O, In 和掺杂元素 A 从超原胞中转移到原子池中的原子数;  $q$  为所带有的电荷数;  $\mu_{Cu}^0, \mu_{In}^0, \mu_O^0$  为标准化学势, 可分别视为 Cu (面心体)、In (面心体)、O (氧气) 和掺杂元素的体系总能;  $E_F$  为体系费米能, 从价带顶 VBM 开始, 取值范围为价带顶到导带底之间. 在化学势的计算中, 因为单质化学势是与实验中材料生长过程有关的, 因此具有相应的范围.

对于 CuInO<sub>2</sub> 材料, 组分中的化学势范围必须满足以下条件:

1) 每种组分的化学势不能大于该元素单质构成的体材料化学势, 即

$$\mu_{Cu} \leq 0, \mu_{In} \leq 0, \mu_O \leq 0; \quad (3)$$

2) 各组分的化学势相加为 CuInO<sub>2</sub>,

$$\mu_{Cu} + \mu_{In} + 2\mu_O = \Delta H_f(\text{CuInO}_2), \quad (4)$$

CuInO<sub>2</sub> 总能  $E_0(\text{CuInO}_2) = -651.22$  eV, 标准化学势  $\mu_{Cu} = -4.71$  eV,  $\mu_{In} = -3.23$  eV,  $\mu_O = 5.24$  eV, 计算所得的 CuInO<sub>2</sub> 材料的形成能  $\Delta H_f(\text{CuInO}_2) = -5.00$  eV;

3) 不能够产生组分之间的第二相,

$$\begin{aligned} 2\mu_{In} + 3\mu_O &\leq \Delta H_f(\text{In}_2\text{O}_3), \\ 2\mu_{Cu} + \mu_O &\leq \Delta H_f(\text{Cu}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (5)$$

4) 掺杂的元素不能与原材料的元素组成第二相, 即

$$\mu_A + \mu_O \leq \Delta H_f(\text{AO}). \quad (6)$$

计算结果 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成能  $\Delta H_f(\text{In}_2\text{O}_3) = -9.98$  eV, Cu<sub>2</sub>O 形成能  $\Delta H_f(\text{Cu}_2\text{O}) = -1.67$  eV. 因此, CuInO<sub>2</sub>

材料中的三种成分元素的化学势取值范围分别为:  $-0.84 \leq \mu_{Cu} \leq 0$ ,  $-4.99 \leq \mu_{In} \leq -2.49$ ,  $-1.67 \leq \mu_O \leq 0$ .

### 3 计算结果与讨论

计算中, 我们对 CuInO<sub>2</sub> 的晶格参数 ( $a$ ,  $c$ ) 和原子内部参数  $u$  进行了优化计算, CuInO<sub>2</sub> 的晶格参数  $a$  和  $c$  是根据 Murnaghan 状态方程来优化拟合计算总能量, 而原子内部参数  $u$  是根据原子的受力状况来进行优化, CuInO<sub>2</sub> 晶格常数理论计算值与实验值<sup>[12]</sup> 见表 1.

表 1 CuInO<sub>2</sub> 晶格常数理论计算值与实验值  
Table 1. Theoretical values and experimental values of lattice constants in CuInO<sub>2</sub>.

CuInO <sub>2</sub> 晶格常数理论计算值		晶格常数实验值	
$a$	3.297 Å	$a$	3.292 Å
$c$	17.192 Å	$c$	17.388 Å
$u$	0.1047 Å	$u$	0.1061 Å
$c/a$	5.214	$c/a$	5.282

掺杂元素的进入使得 CuInO<sub>2</sub> 晶体内部平衡状态受到了破坏, 在掺杂元素周围的原子将发生不同程度的弛豫. 表 2 列出了 CuInO<sub>2</sub> 中掺杂元素周围的弛豫变化情况, 表中 Mg<sub>Cu</sub> 表示 Mg 原子以替位掺杂形式进入 Cu 原子位置, Mg<sub>In</sub> 表示 Mg 原子以替位掺杂形式进入 In 原子位置, Mg<sub>i</sub> 则表示 Mg 原子进入 CuInO<sub>2</sub> 间隙位置. 键距后括号为掺杂原子的近邻原子个数和种类. 从表 2 可以看出, 与 CuInO<sub>2</sub> 的 CuO 键长 1.85 Å(O, 2), InO 键 2.18 Å(O, 6) 相比, Mg 元素的替换并没有引起周围氧原子大的弛豫变化, 而掺杂元素 Be, Mn 元素则引起了邻域原子较大的弛豫变化.

表 3 是掺杂下 CuInO<sub>2</sub> 在电中性状态下当  $q = 0$  和  $\mu_i = 0$  时的外在掺杂形成能  $\Delta E(\alpha, q)$ , 由此得出在不同的化学势条件下缺陷形成能可以通过 (1) 式推导. 由于掺杂形成能与化学势、费米能都有关系, 可分为几种极值情况进行分析. 在 CuInO<sub>2</sub> 材料中, 化学势条件分两种情况, 一种为有阴离子化学势极大 (阳离子化学势极小) 的情况, 另外一种则为阴离子化学势极小 (而阳离子化学势极大) 的情况.

图 2 和图 3 分别为氧化学势极大和极小情况



表 2 掺杂元素周围的弛豫变化情况, 键距后括号为掺杂原子的近邻原子种类和个数

Table 2. The surrounding atoms of dopant, kinds and numbers of dopantxs nearest neighbor atoms in parentheses.

掺杂种类	最近邻键距	掺杂种类	最近邻键距	掺杂种类	最近邻键距
Be <sub>Cu</sub>	1.49 Å(O, 2)	Mg <sub>Cu</sub>	1.85 Å(O, 2)	Mn <sub>Cu</sub>	1.77Å(O, 2)
Be <sub>In</sub>	1.96 Å(O, 6)	Mg <sub>In</sub>	2.12 Å(O, 6)	Mn <sub>In</sub>	1.93Å(O, 6)
Be <sub>i</sub>	1.62 Å(O, 3)	Mg <sub>i</sub>	2.04 Å(O, 3)	Mn <sub>i</sub>	1.99Å(O, 3)

表 3 CuInO<sub>2</sub> 的掺杂元素形成能

Table 3. The calculated formation energies of dopants in CuInO<sub>2</sub>.

掺杂类型	形成能	掺杂类型	总能/eV	形成能	掺杂类型	总能/eV	形成能
Be <sub>Cu</sub>	-2.20	Mg <sub>Cu</sub>	-650.87	-2.58	Mn <sub>Cu</sub>	-654.63	1.76
Be <sub>In</sub>	0.79	Mg <sub>In</sub>	-651.36	-1.59	Mn <sub>In</sub>	-656.54	1.33
Be <sub>i</sub>	-1.05	Mg <sub>i</sub>	-654.27	-1.27	Mn <sub>i</sub>	-657.39	3.71

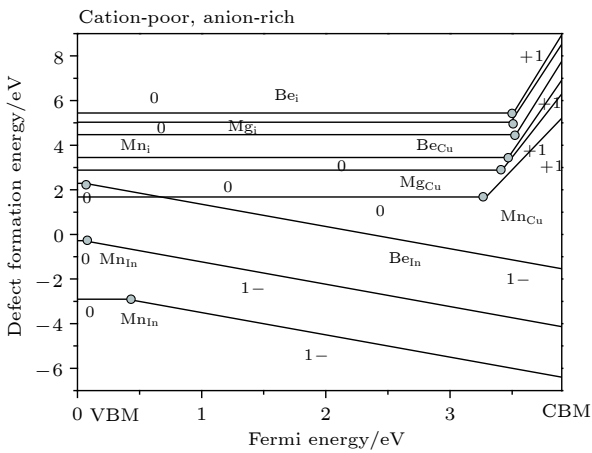


图 2 掺杂形成能在 cation-poor, anion-rich 的变化图  
Fig. 2. The change of doping formation energies under cation-poor, anion-rich condition.

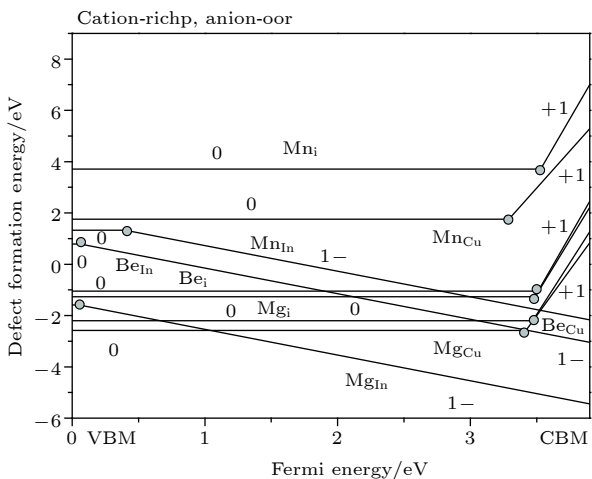


图 3 掺杂形成能在 cation-rich, anion-poor 的变化图  
Fig. 3. The change of doping formation energies under cation-rich, anion-poor condition.

下, Mg, Mn, Be 掺杂元素形成能随费米能的变化图, 纵坐标表示形成能 (形成能在零以下表示易于

形成), 实线表示掺杂的形成能随着费米能变化的过程, 数字表示带电情况, 小实心点表示跃迁能级, VBM 为价带顶, CBM 为导带底, 费米能取值在 VBM 与 CBM 之间. 当费米能  $E_F$  移动接近导带底时, 根据 (1) 式, 受主类 (Mg, Mn, Be 替换 In 原子) 的掺杂形成能就会降低, 而施主类 (Mg, Mn, Be 替换 Cu 原子或 Mg, Mn, Be 进入间隙位) 的掺杂形成能将会增高. 由图 2 (氧化学势极大) 可以看出, 氧化学势极大情况下, 从掺杂元素的形成能分析, Mg, Mn 原子都容易替换 CuInO<sub>2</sub> 里面的 In 原子, 随着费米能级向导带底移动, Be 原子也有替换 In 原子的可能; 对 Mg, Mn, Be 替换 Cu 原子的情况, 计算结果显示 Mg, Mn, Be 替换 Cu 原子的行为具有较高的形成能, 表明这些掺杂元素很难替换 Cu 原子; 同时也因为极高的形成能, Mg, Mn, Be 掺杂元素进入 CuInO<sub>2</sub> 间隙位的情况不会发生. 而从图 3 可以看出, 在氧化学势极小的情况, 虽然 Be, Mg 都易于进入 CuInO<sub>2</sub>, 但是会同时形成受主类和施主类缺陷, 这极大地影响了材料的导电性能和效率; 随着费米能  $E_F$  向导带底移动, Mn<sub>In</sub> 这类形式的掺杂也能发生, 而 Mn<sub>Cu</sub>, Mn<sub>i</sub> 的形成能较大, 难以形成在 CuInO<sub>2</sub> 材料中.

图 4 为各种类型掺杂元素进入 CuInO<sub>2</sub> 后所形成的缺陷能级, 在确定掺杂元素能级位置时, 我们采用芯能级对齐方式 [32] 进行能级位置确定. 从图 4 可看出, II 族元素 Be, Mg 替代 In 元素之后所形成的缺陷能级都很接近价带顶, Mg<sub>In</sub> 和 Be<sub>In</sub> 的位置分别为价带顶上 0.05 eV 和 0.06 eV, 均属于缺陷浅能级, 而 Mn<sub>In</sub> 的位置位于价带顶上 0.4 eV, 属于深能级. 这表明 Mg<sub>In</sub> 和 Be<sub>In</sub> 很适合作为受

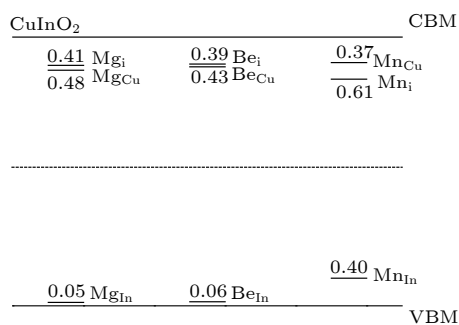


图 4 掺杂元素在 CuInO<sub>2</sub> 的缺陷跃迁能级

Fig. 4. The calculated transition energy levels of the extrinsic defects in CuInO<sub>2</sub>.

主在 CuInO<sub>2</sub> 中产生空穴载流子, 再结合图 2 和图 3 的形成能计算结果, Mg 原子替换 In 原子在氧化学势极大的情况下能大量生成且不存在自补偿效应 (Mg<sub>Cu</sub> 和 Mg<sub>i</sub> 在该情况不会形成), 因此在氧化学势极大的情况下, Mg<sub>In</sub> 是 CuInO<sub>2</sub> 材料中最为理想的受主, 并能较好地提高材料的 P 型导电性能. 为了增加 CuInO<sub>2</sub> 中的 P 型导电性, 通过原子层外延生长的控制, 在 MBE 或 MOCVD 晶体生长过程中实现减少各类金属的偏压以及增加氧偏压的方法以增加 Mg 原子替代 In 原子的概率, 这种选择性位置的掺杂方法能够提高材料的 P 型导电性能. 而 CuInO<sub>2</sub> 的外在掺杂 N 型缺陷都具有较高的形成能或较高的跃迁能级, 因此, 对于 Mg, Mn, Be 元素, 无论何种形式的掺杂均很难在 CuInO<sub>2</sub> 中实现 N 型导电性能.

## 4 结 论

利用第一性原理计算方法, 研究掺杂元素 Mg, Be, Mn 对 CuInO<sub>2</sub> 材料的作用机理, 分别对替代 Cu、替代 In、进入间隙位三种掺杂模式进行计算. 计算结果发现, Mg 原子的替位掺杂不会引起 CuInO<sub>2</sub> 体材料内部原子弛豫, 在氧化学势极大的情况下, Mg<sub>In</sub> 能大量生成且缺陷位置在价带顶上方 0.05 eV, 同时也避免了 Mg<sub>i</sub>, Mg<sub>Cu</sub> 的形成, Mg<sub>In</sub> 因此能成为 CuInO<sub>2</sub> 的理想受主缺陷, 能较好地提高材料的 P 型导电性能. 另外, 因为较高的形成能

和深的跃迁能级, Mg, Be, Mn 三种元素替代 Cu 和进入间隙位的掺杂模式都不会给材料带来 N 型导电性能.

## 参考文献

- [1] Ginley D S, Bright C 2000 *MRS Bull.* **25** 8
- [2] Wang L J, Wang W Z, Chen Y L, Yao L Z, Zhao X, Shi H L, Cao M S, Liang Y J 2018 *ACS Appl. Mat. Interfaces* **10** 11652
- [3] Cao M S, Wang X X, Cao W Q, Fang X Y, Wen B, Yuan J 2018 *Small* **14** 1
- [4] Chen Y L, Wang L Y, Wang W Z, Cao M S 2017 *Appl. Catal. B* **209** 110
- [5] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H 1997 *Nature* **389** 939
- [6] Yanagi H, Inoue S, Ueda K, Kawazoe H, Hosono H 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4159
- [7] Nakanishi A, Katayama-Yoshida H, Ishikawa T, Shimizu K 2016 *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 094711
- [8] Jedidi A, Rasul S, Masih D, Cavallo L, Takanabe K 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 19085
- [9] Nie X, Wei S H, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 066405
- [10] Hamada I, Katayama-Yoshida H 2006 *Physica B* **377** 808
- [11] Jiang H F, Zhu X B, Lei H C, Li G, Yang Z R 2011 *Thin Solids Film* **519** 2559
- [12] Shimode M, Sasaki M, Mukaida K 2000 *J. Soli. Stat. Chem.* **151** 16
- [13] Liu Q J, Liu Z T, Feng L P 2010 *Physica B* **405** 2028
- [14] Singh M, Mehta B R, Varandani D, Singh V N 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 053709
- [15] Ye F, Cai X M, Dai F P, Zhang D P, Fan P, Liu L J 2011 *Adv. Mater. Res.* **239** 242
- [16] Shin D, Foord J S, Payne D J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 233105
- [17] Varandani D, Singh B, Mehta B, Singh M, Singh V, Nand G D 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103703
- [18] Roland G, John R 2011 *Phys. Rev. B* **84** 035125
- [19] Godinho K G, Morgan B J, Allen J P, Scanlon D O, Watson G W 2011 *J. Phys.: Cond. Matter* **23** 334201
- [20] Yao Y, Xie G, Song N, Yu X H, Li R X 2011 *Adv. Mater. Res.* **399** 401
- [21] Liu L, Bai K W, Gong H, Wu P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125204
- [22] Blouchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [25] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [28] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [30] Murnaghan F D, Natl P 1944 *Acad. Sci. USA* **30** 244
- [31] Chu S, Hollberg L, Bjorkholm J E, Cable A, Ashkin A 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 48
- [32] Wei S H 2004 *Comput. Mat. Sci.* **30** 337

# The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped $\text{CuInO}_2$ \*

Mo Man<sup>1)</sup> Zeng Ji-Shu<sup>2)</sup> He Hao<sup>2)</sup> Zhang Liang<sup>1)</sup>  
Du Long<sup>1)</sup> Fang Zhi-Jie<sup>1)2)†</sup>

<sup>1)</sup> (College of Science, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

<sup>2)</sup> (Materials Science and Engineering Research Center, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

( Received 24 December 2018; revised manuscript received 10 April 2019 )

## Abstract

Exploring new type of optoelectronic materials has fundamental scientific and practical significance in the development of society and economy. Recently, intense research has focused on the use of the wide band-gap bipolarity semiconductor material  $\text{CuInO}_2$  which will allow to the fabrication of that total transparent optoelectronic materials. However, the conductivity of  $\text{CuInO}_2$  is significantly lower than other n-type conductivity of other TCOs. As a result, one of the key question is how to improve the electric properties of  $\text{CuInO}_2$  by doping method. Motivated by this observation, in this paper, using the first-principles methods, the formation energetics properties of dopant (Be, Mg, Mn) in transparent conducting oxides  $\text{CuInO}_2$  were studied within the local-density approximation. Substituting dopant (Be, Mg, Mn) for In, substituting dopant (Be, Mg, Mn) for Cu and dopant as interstitial in their relevant charge state are considered. By systematically calculating formation energies and transition energy level of defect, the calculated results show that, substituting Mg for In does not induce the large structural relaxation. in  $\text{CuInO}_2$ . One can expect that substituting the Mg and Mn for In introduces acceptor because the relative lower formation energies, furthermore, Be atoms would be substitute for In atoms when the  $E_f$  move to CBM. In addition, the donor-type extrinsic defects(such as substituting dopant for Cu and dopant as interstitial) have difficulty in inducing n-conductivity in  $\text{CuInO}_2$  because of their deep transition energy level or the higher formation energies. Considering the transition energy level position,  $\text{Be}_{\text{In}}$ ,  $\text{Mg}_{\text{In}}$ , and  $\text{Mn}_{\text{In}}$  have transition energy levels at 0.06, 0.05, and 0.40 eV above the VBM, respectively. Thus, for all the acceptor-type extrinsic defects, substituting Mg for In is the most prominent doping acceptor with relative shallow transition energy levels in  $\text{CuInO}_2$  under O-rich condition. Based on our calculated results and discussion mentioned above, in order to increase p-type conductivity in  $\text{CuInO}_2$ , we could substitute Mg atoms for In atoms by the sit-selective doping method through atomic layer epitaxy growth or controlling the oxygen partial pressure in the molecular beam epitaxy or metal-organic chemical vapor deposition crystal growth process. The calculation results will not only provide the guide for design of new type In-based optoelectronic materials, but will also further understand the potential properties in  $\text{CuInO}_2$ .

**Keywords:**  $\text{CuInO}_2$ , doping, formation energy

**PACS:** 61.72.U-, 71.55.-i

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182255

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11464003, 11864005), the Natural Science Foundation of Guangxi, China (Grant No. 2017GXNSFAA198315), the Key Science and Technology Program of Liuzhou, China (Grant No. 2016B040202), and the Science-Technology Foundation for Middle-aged and Young College Teacher of Guangxi, China (Grant No. 2018KY0324).

† Corresponding author. E-mail: [nmfang@semi.ac.cn](mailto:nmfang@semi.ac.cn)