

ZnO 中 H 导致的缺陷态的局域振动模式研究^{*}

武煜宇 邹崇文 徐彭寿[†]

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2006 年 2 月 21 日收到, 2006 年 3 月 29 日收到修改稿)

利用全势缀加平面波加局域轨道(APW+lo)的方法,对 ZnO 中 H 导致的几种缺陷态进行了研究,从计算的缺陷形成能来看,缺陷态最可能占据 BC//局域结构位置.但通过缺陷态的局域振动模式(LVMs)的理论计算与红外吸收(IR)实验结果的比较,我们认为 ZnO 中 H 导致的缺陷态可以占据 BC//和 AB//两种局域结构位置.

关键词: ZnO APW+lo 缺陷态, 局域振动模式

PACC: 7145N, 7155F

1. 引言

ZnO 是一种宽禁带 II-VI 族半导体材料,由于它独特的压电、光学和电学性质,在光电材料上有着广泛的应用前景.在现有的生长技术下制备的 ZnO 都表现出 n 型导电性,但关于 n 型导电性的起因却至今尚无定论.一度人们将它归结于反位锌或称氧位锌(Zn) 锌填隙(Zni)和氧空位(Vo)等本征缺陷,而随后的相关实验证明了这几种假设与实验结果并不完全吻合. Van de Walle^[1]认为 ZnO 的 n 型导电性可能是因为在生长过程中不可避免的 H 杂质的存在所导致的.而基于密度泛函理论的第一性原理计算研究^[1,2]和 IR 实验结果^[2-5]都显示 H 在 ZnO 中表现为施主态,倾向于与 O 成键.但是关于 H 在 ZnO 中可能存在的缺陷态的局域结构却一直存在不同看法.本文利用全势缀加平面波加局域轨道(APW+lo)^[6]的方法,对 ZnO 中 H 导致的几种稳定和亚稳定缺陷态进行了研究,通过缺陷形成能和缺陷态的局域振动模式(LVMs)的理论计算,并与 IR 实验测量结果进行比较,确定在 ZnO 中 H 导致的缺陷态可能占据的局域结构位置.

2. 缺陷形成能的计算

2.1. 计算方法

我们采用基于密度泛函理论(DFT)的全势缀加

平面波加局域轨道(APW+lo)^[6]的方法进行第一性原理计算,其基本原理可参考文献[7]和[8].对于纤维锌矿(WZ)ZnO, Zn 的 3d 4s 和 O 的 2s 2p 被作为价态处理.每个 MT 球内波函数基矢的角动量截断取为 $l = 10$, 非球对称部分的角动量截断取为 $l_{ns} = 4$. 波函数的平面波截断由 $R_{\min} K = 7$ 决定,这里 R_{\min} 为晶胞中最小的 MT 球半径, K 为平面波展开中的最大倒格子矢量. Zn 和 O 的 Muffin-tin 球半径分别取为 1.80 和 1.60 a.u., 这里需要指出,只要自洽计算收敛的很好, MT 半径的选取就不会影响最终结果.交换相关势采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof^[9]提出的含密度梯度修正的交换相关势(GGA),全布里渊区的求和采用 $5 \times 5 \times 3$ 的 Monkhorst-Pack^[10]特殊 K 点阵,当系统总能变化稳定在 1.36×10^{-5} eV 内时,自洽计算停止并达到很好的收敛.原胞中的全部原子允许结构弛豫,当原子力收敛到 1 mRy/a.u.(相当于 0.002 nm 的误差)时,弛豫终止.计算过程通过 WIEN2k 程序包加以实现.

对于包含 H 缺陷态的情况,我们采用超原胞(supercell)模型来进行拟合,也就是在 $m \times n \times 1$ 单胞的基础上将 H 缺陷态置于其中,晶格常数采用本文中计算出的体材料结构常数.我们分别初步计算了 32 原子超原胞和 96 原子超原胞这两种情况,计算结果表明两种超原胞的结构常数和体系能量精度的差异小于 0.5%.由此可见,使用 32 原子超原胞已满足计算精度要求,因此我们的计算将全部采用 32 原子超原胞,也就是 $2 \times 2 \times 2$ 超原胞.超原胞模型结构

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50532070)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20030358054)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: pssu@ustc.edu.cn

示意图如图 1.

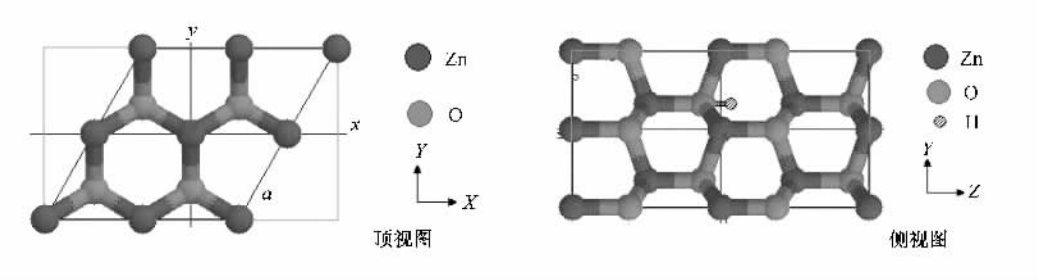


图 1 包含 H 缺陷态的 ZnO 超原胞模型顶视图和侧视图

杂质缺陷形成能 E^f 是我们能够从第一性原理计算中获得的重要数据之一,它直接影响杂质在半导体中的浓度 C ,可表示为

$$C \propto \exp(-E^f/kT), \tag{1}$$

其中 k 为 Boltzmann 常数, T 是温度.

而处于电荷态 q 的 H 缺陷态的形成能量^[11]被定义为

$$\begin{aligned} E^f(H^q) &= E^{\text{tot}}(H^q) - E^{\text{tot}}(\text{bulk}) \\ &\quad - \frac{1}{2} E^{\text{tot}}(\text{H}_2) + qE_F, \end{aligned} \tag{2}$$

其中 $E^{\text{tot}}(H^q)$ 是由包括 H 缺陷态的超原胞计算得出的体系能量, $E^{\text{tot}}(\text{bulk})$ 是不包括 H 缺陷态的超原胞计算得出的体系能量, $E^{\text{tot}}(\text{H}_2)$ 是 H_2 分子在 $T = 0$ 时的能量值,在本文中我们取为 $4.5 \text{ eV}^{[1]}$,与实验值差距在 0.01 eV 以内, E_F 是体系的费米能量位置, q 为 H 缺陷态的价态, $q = +1$ 代表 H 原子失去一个电子,成为施主, $q = -1$ 代表 H 原子获得一个电子,成为受主.

2.2. 结果和讨论

我们计算出的纤维锌矿(WZ)ZnO的体材料结构常数如表 1.

表 1 纤维锌矿(WZ)ZnO的结构常数

| | a/nm | c/a | u |
|--------------------------------|---------------|-------|-------|
| 本文结果 | 0.3235 | 1.603 | 0.377 |
| Van de Walle ^[1] 结果 | 0.3241 | 1.614 | 0.378 |
| 实验结果 | 0.325 | 1.602 | 0.382 |

从表 1 中我们可以看出,我们的计算结果与理论计算和实验结果吻合较好,差异小于 1.5% .纤维锌矿(WZ)ZnO中 Zn、O 原子相互表现为四面体配位结构,而 H 在四面体配位结构中通常会与阴离子(本文中为 O 离子)成键后占据两种局域结构位置:键中心位态(Bond Center site,BC)和反键位态(Anti

Bonding site,AB).每种局域结构位置都具有两种不同取向(\parallel 和 \perp)的情况,分别表示为 BC \parallel 和 BC \perp ,ABo \parallel 和 ABo \perp (下标 o 表示占据 O 原子的反键位),如图 2 所示.

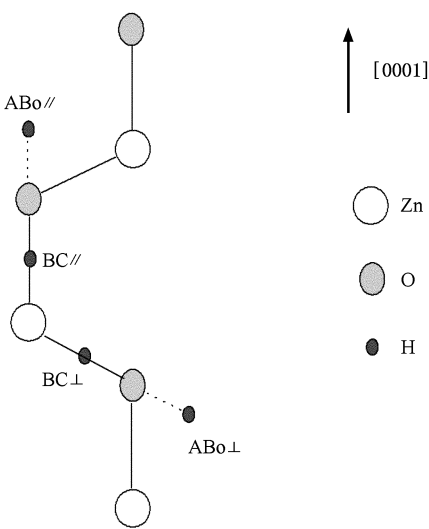


图 2 纤维锌矿(WZ)ZnO中杂质 H 能占据的四个局域结构位置示意图

大量的理论计算和实验结果表明 H 在 ZnO 中表现为施主态.因此我们的计算只考虑 H^+ 离子占据(即施主)的情况,且 Van de Walle^[1]和 Lavrov^[2]的理论计算结果显示 BC 局域结构的缺陷形成能一般要低于 AB 局域结构的缺陷形成能,AB 局域结构的不同取向的缺陷形成能相差不大;所以本文中仅计算 BC \parallel ,BC \perp 和 ABo \parallel 三种局域结构位置.我们计算得出的缺陷形成能、弛豫后键长及改变量如表 2 所示,图 3 则为 H^+ 占据 BC \parallel 局域结构位置时,结构弛豫后的原子位置示意图.

由表 2 我们可以看出,除了 BC \perp 的局域结构位置外,我们的计算结果和 Van de Walle^[1]的结果进行比较,较为吻合. Van de Walle^[1]认为 BC \perp 的缺陷形

表 2 缺陷态局域结构的缺陷形成能、弛豫后键长及改变量

| 缺陷态局域结构位置 | 缺陷态价态 | 缺陷形成能 E _f /eV | D _{Zn-H} /nm | D _{O-H} /nm | ΔD _{Zn} /% | ΔD _O /% |
|--------------------------------|-------|--------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| 本文结果 | | | | | | |
| BC// | H+ | -1.80 | 0.197 | 0.099 | 38.8 | 11.9 |
| BC⊥ | H+ | -1.66 | 0.199 | 0.099 | 39.9 | 11.8 |
| ABo// | H+ | -1.60 | | 0.101 | 19.8 | 17.9 |
| Van de Walle ^[1] 结果 | | | | | | |
| BC// | H+ | -1.82 | 0.198 | 0.099 | 39.1 | 11.8 |
| BC⊥ | H+ | -1.84 | 0.200 | 0.099 | 40.6 | 11.2 |
| ABo// | H+ | -1.59 | | 0.101 | 20.1 | 17.8 |

注 :D_{Zn-H}(D_{O-H})分别表示弛豫后 Zn-H(O-H)的键长 ΔD_{Zn}(ΔD_O)分别代表弛豫后 Zn-H(O-H)距离相对于体态距离的改变的百分比 .

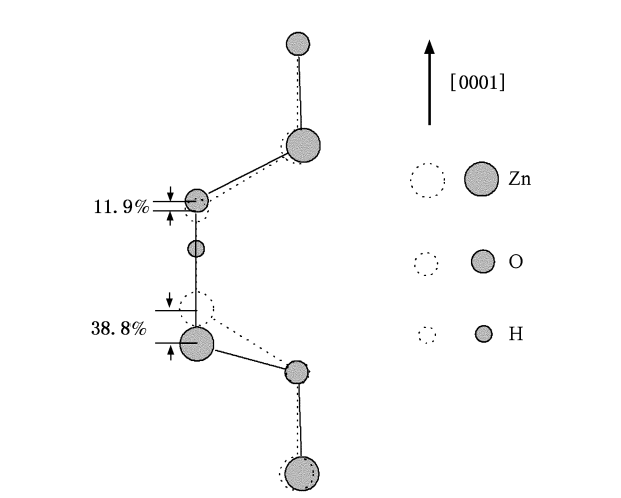


图 3 对于 H+ 占据 BC//局域结构位置时计算出的原子位置示意图 ,虚线画的圆圈和线代表体态的原子位置和成键 ,实线画的圆圈和线代表弛豫后的原子位置和成键 .相对于体态键长给出弛豫后键长的改变的百分比

成能比 BC// 低 0.02 eV ,而我们的计算结果则是 BC⊥ 的缺陷形成能高于 BC// 0.14 eV 和 Lavrov^[2]的结果比较接近 ,我们认为这是由于我们采取的是全势缀加平面波加局域轨道(APW + lo)^[6]方法 ,而 Van de Walle^[1]采用的是赝势平面波方法这一差异所造成的 .对于体系中含有 N ,O 等轻元素的情况和我们采用的方法相比 ,赝势方法的准确性要差一些 ,因为 N ,O 等轻原子的电子轨道都比较局域 ,很难找到比较合适的赝势来进行描述 ,而我们的方法则没有这个问题 .从缺陷形成能的观点来看 ,能量越低 ,缺陷态越容易形成 ,由我们的计算结果可以认为 H 在 ZnO 中最可能占据的局域结构位置应该是 BC// ;但在考虑杂质导致的缺陷态时 ,除了需考虑缺陷形成能外 ,还应考虑结构弛豫导致的键长或原子位置的改变 ,如弛豫导致的变化过大 ,则缺陷态产生的几率

会相应变小 ,甚至于不可能产生 .将 BC// 与 ABo// 的计算结果相比较 ,弛豫后 ABo// 情况中 Zn 原子位置的变动大约为原 Zn-O 距离的 20% ,而 BC// 情况中 Zn 原子位置的变动却高达 40% .由于 BC// 情况的局域结构变动过大 ,我们认为 H 占据 BC// 局域结构位置的可能性会相对变小 ,占据 ABo// 局域结构位置的可能性则相对变大 .所以我们需要通过其他的方法来进行进一步确定缺陷态的占据情况 ,例如通过 IR ,Raman 和非弹性中子散射实验测量到的局域振动模式(LVMs)和理论计算推导出的局域振动模式(LVMs)的比较 ,来确定 ZnO 中 H 导致的缺陷态最可能占据的局域结构位置 .

3. 缺陷态局域振动模式

3.1. 基本原理

为了计算局域振动模式(LVMs) ,我们可采用描绘体系能量-振幅曲线的方法 .通过计算并拟合体系能量随 O—H 键振幅(O—H 键长改变幅度)而变化的函数 ,进而得出 O—H 键振动频率的简谐和非简谐成分 .具体方法大致如下 :对于一种给定的杂质几何构型 ,通过第一性原理计算及结构弛豫 ,以获得这种几何构型的平衡位置 .因为 H 原子比体系中的其他主原子的质量要轻很多 ,可近似认为 H 发生位移时主原子位置未发生变化 ,仍停留在平衡位置 ,进而描绘出体系能量随 O—H 键振幅而变化的曲线图 .我们一般选择 20 多个位移数值 ,在压缩方向和延伸方向上的最大振幅分别达到键长的 20% 和 30% ;为了考虑振动频率的非简谐成分 ,我们可以把体系能量-振幅曲线拟合为 O—H 键振幅 x 的四次多项式 :

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2 + \alpha x^3 + \beta x^4, \tag{3}$$

其中高次项系数 α, β 表示非简谐成分对振动频率的影响, k 是波矢, V 表示随 O—H 键振幅而变化的体系能量的改变量, x 表示 O—H 键振幅.

为了解决包含这样一个 $V(x)$ 势的 Schrodinger 方程, 我们可采取 Perturbation theory^[12] 来获得一个近似分析解, 如下式:

$$\omega = \omega^0 + \Delta\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} - 3\frac{\hbar}{\mu}\left[\frac{5}{2}\left(\frac{\alpha}{k}\right)^2 - \frac{\beta}{k}\right], \tag{4}$$

其中 k, α 和 β 由 (3) 式拟合得出, μ 是 O—H 键的约化质量, 被定义为

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_O}, \tag{5}$$

m_H 和 m_O 分别是 H 和 O 原子的质量. 振动频率的简谐成分 ω_0 与约化质量 μ 的平方根成反比, 非简谐成分 $\Delta\omega$ 则与约化质量 μ 本身成反比.

3.2. 结果和讨论

图 4 为我们计算出 ZnO 中 H+ 占据 BC// 局域结构位置时的体系能量-振幅曲线.

图中的黑点为我们计算出的对应于 O—H 键不

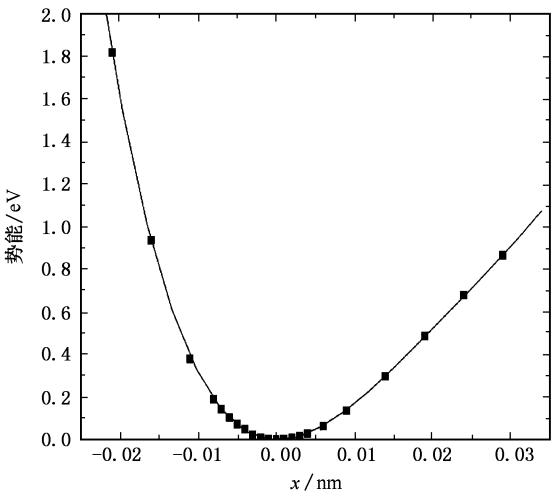


图 4 ZnO 中 H+ 占据 BC// 局域结构位置时的体系能量-振幅曲线, x 代表 O—H 键长的改变幅度, 单位为 nm, 纵轴代表相对于平衡位置而言体系能量的改变量, 单位为 eV

同振幅的体系能量点, 曲线则是我们按照 (3) 式的四次多项式所做出的拟合曲线, 拟合结果和计算结果相当吻合, 表明 (3) 式的四次多项式完全能够模拟 O—H 键的局域振动模式. 曲线的拟合参数 $k/2, \alpha$ 和 β 值, 以及由 (4) 式计算出的振动频率的简谐成分和非简谐成分, 如表 3.

表 3 O—H 键局域振动模式的相关参数

| 本文结果 | | | | | | | | 实验结果 |
|-------|------|-------|----------|---------|------------|----------------|----------|---------------------|
| 缺陷位置 | 缺陷价态 | $k/2$ | α | β | ω^0 | $\Delta\omega$ | ω | |
| BC// | H+ | 2376 | -66950 | 732200 | 3688.5 | -290.2 | 3398.3 | 3611 ^[2] |
| ABo// | H+ | 2063 | -61690 | 695300 | 3436.3 | -331.4 | 3104.9 | 3326 ^[3] |

注: $k/2, \alpha$ 和 β 是 (3) 式中的二次、三次和四次项系数, 单位分别为 $\text{eV}/\text{nm}^2, \text{eV}/\text{nm}^3$ 和 eV/nm^4 . ω^0 是振动频率的简谐成分, $\Delta\omega$ 是振动频率的非简谐成分, ω 是两者之和, 总的振动频率. 全部频率的单位为 cm^{-1} .

由表 3 可知, 我们计算出振动频率的非简谐成分分别为, 对于 BC// (-290.2 cm^{-1}) 和对于 ABo// (-331.4 cm^{-1}) 大约为相应的简谐成分的 8% 和 10%, 总的振动频率分别为 3398.3 cm^{-1} 和 3104.9 cm^{-1} , 与 Lavrov^[2] 的计算结果比较接近. 为了弥补计算方法本身以及计算中 O—H 键长与实验值的差异等可能会对 O—H 键局域振动模式计算造成的系统误差, 我们还另外计算了 H_2O 的情况, 计算结果和实验测量值的误差为 129 cm^{-1} , 我们在 BC// (3398.3 cm^{-1}) 和 ABo// (3104.9 cm^{-1}) 的计算结果上增加这一误差修正 129 cm^{-1} , 可获得振动频率的修正值 BC// (3527.3 cm^{-1}) 和 ABo// (3233.9 cm^{-1}), 两者与实验

测量结果相当接近, 差异仅为 2%—3%. 因此我们认为, ZnO 中 H 导致的缺陷态可以占据 BC// 和 ABo// 这两种局域结构位置.

4. 结 论

通过基于密度泛函理论 (DFT) 的全势缀加平面波加局域轨道 (APW+lo)^[6] 的方法对于 ZnO 中 H 可能导致的缺陷态进行了研究, 通过计算的缺陷形成能、缺陷态局域振动模式 (LVMs) 和 IR 实验测量结果的比较, 确定了 ZnO 中 H 导致的缺陷态可以占据 BC// 和 ABo// 局域结构位置.

- [1] Van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [2] Lavrov E V , Weber J , Börmert F , Van de Walle C G , Helbig R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 165205
- [3] McCluskey M D , Jokela S J , Zhuravlev K K , Simpson P J , Lynn K G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3807
- [4] Lavrov E V , Börmert F , Weber J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035205
- [5] Jokela S J , McCluskey M D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 113201
- [6] Blaha P , Schwarz K , Madsen G K H , Kvasnicka D , Luitz J 2001 *WIEN2 k , An augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz , Techn. University Wien , Austria) ISBN 3-9501031-1-2
- [7] Xu P S , Li Y H , Pan H B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5824 (in Chinese) [徐彭寿、李拥华、潘海滨等 2005 物理学报 **54** 5824]
- [8] Xu P S , Xie C K , Pan H B *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 2126
- [9] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [10] Monkhorst H J *et al* 1976 , *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [11] Neugebauer J , Van de Walle C G 1999 in *Hydrogen in Semiconductors II* , edited by Nickel N H , Semiconductors and Semimetals , Vol. 61 , series editors Willardson R K , Weber E R (Academic Press , San Diego , 1999) p479
- [12] Landau L D , Lifshitz E M 1977 *Quantum Mechanics* , 3rd ed. Pergamon , Oxford , p136

Hydrogen-related defect sites in ZnO studied via local vibrational modes^{*}

Wu Yu-Yu Zou Chong-Wen Xu Peng-Shou[†]

(National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China)

(Received 21 February 2006 ; revised manuscript received 29 March 2006)

Abstract

By employing the full potential augmented plane wave and local orbital method (APW + LO) , we studied some possible hydrogen-related defect sites in ZnO. In view of the calculated defect formation energy , the most possible defect site should inhabit BC// local structure position. But the calculated local vibrational modes (LVMs) of the defect sites , when compared with the infrared absorption result , leads to the conclusion that the hydrogen-related defect sites in ZnO can inhabit both BC// and ABo// local structure positions.

Keywords : ZnO , APW + lo , defect sites , local vibrational modes

PACC : 7145N , 7155F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50532070) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20030358054).

[†] Corresponding author. E-mail : pssu@ustc.edu.cn