

# ZnO 中 H 导致的缺陷态的局域振动模式研究<sup>\*</sup>

武煜宇 邹崇文 徐彭寿<sup>†</sup>

(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 ABo// 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( ZnO )、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<sup>[1]</sup> 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<sup>[1,2]</sup> 和 IR 实验结果<sup>[2-5]</sup> 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 )<sup>[6]</sup> 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 )<sup>[6]</sup> 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  $A_{1g}$  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<sup>[9]</sup> 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<sup>[10]</sup> 特殊  $K$  点阵, 当系统总能变化稳定在  $1.36 \times 10^{-5}$  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: psxu@ustc.edu.cn

示意图如图 1.

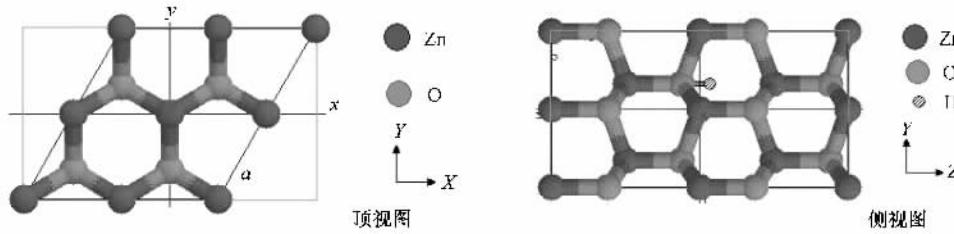


图 1 包含 H 缺陷态的 ZnO 超原胞模型顶视图和侧视图

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

$$C \propto \exp(-E^f/kT), \quad (1)$$

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<sup>[11]</sup>被定义为

$$E^f(H^q) = E^{\text{tot}}(H^q) - E^{\text{tot}}(\text{bulk}) - \frac{1}{2}E^{\text{tot}}(H_2) + qE_F, \quad (2)$$

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,  $E^{\text{tot}}(H_2)$  是  $H_2$  分子在  $T = 0$  时的能量值, 在本文中我们取为 4.5 eV<sup>[1]</sup>, 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

	$a/\text{nm}$	$c/a$	$u$
本文结果	0.3235	1.603	0.377
Van de Walle <sup>[1]</sup> 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( // 和  $\perp$  ) 的情况, 分别表示为  $BC//$  和  $BC\perp$ ,  $AB//$  和  $AB\perp$ ( 下标 o 表示占据 O 原子的反键位 ), 如图 2 所示.

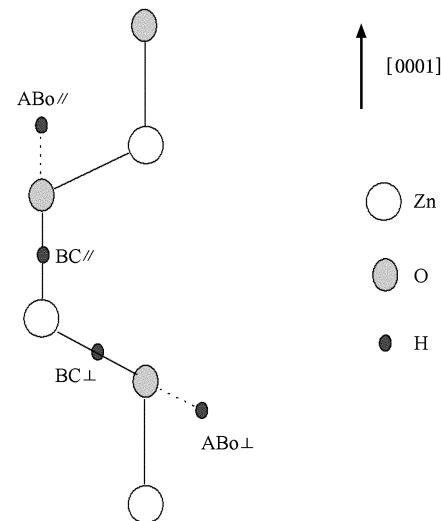


图 2 纤维锌矿( WZ )ZnO 中杂质 H 能占据的四个局域结构位置示意图

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<sup>+</sup> 离子占据( 即施主 ) 的情况, 且 Van de Walle<sup>[1]</sup> 和 Lavrov<sup>[2]</sup> 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  $BC//$ ,  $BC\perp$  和  $AB//$  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<sup>+</sup> 占据  $BC//$  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<sup>[1]</sup> 的结果进行比较, 较为吻合. Van de Walle<sup>[1]</sup> 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 $E_f/eV$	$D_{Zn-H}/nm$	$D_{O-H}/nm$	$\Delta D_{Zn}/\%$	$\Delta D_O/\%$
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 <sup>[1]</sup> 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,  $\Delta D_{Zn}$  ( $\Delta D_O$ ) 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.

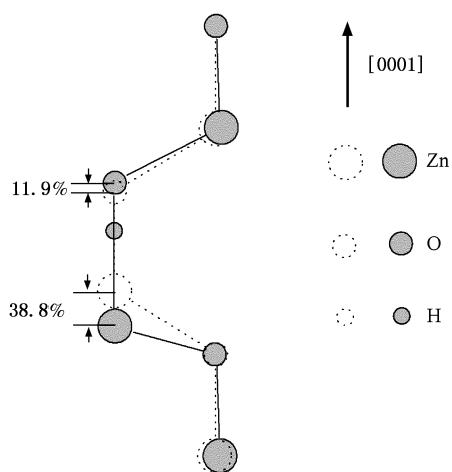


图 3 对于  $H^+$  占据  $BC//$  局域结构位置时计算出的原子位置示意图,虚线画的圆圈和线代表体态的原子位置和成键,实线画的圆圈和线代表弛豫后的原子位置和成键.相对于体态键长给出弛豫后键长的改变的百分比

成能比  $BC//$  低 0.02 eV, 而我们的计算结果则是  $BC\perp$  的缺陷形成能高于  $BC//$  0.14 eV 和 Lavrov<sup>[2]</sup> 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<sup>5</sup>) 方法, 而 Van de Walle<sup>[1]</sup> 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, 蚝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:

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

其中高次项系数  $\alpha, \beta$  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<sup>[12]</sup> 来获得一个近似分析解, 如下式:

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

其中  $k, \alpha$  和  $\beta$  由(3)式拟合得出,  $\mu$  是 O—H 键的约化质量, 被定义为

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_O}, \quad (5)$$

$m_H$  和  $m_O$  分别是 H 和 O 原子的质量, 振动频率的简谐成分  $\omega^0$  与约化质量  $\mu$  的平方根成反比, 非简谐成分  $\Delta\omega$  则与约化质量  $\mu$  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

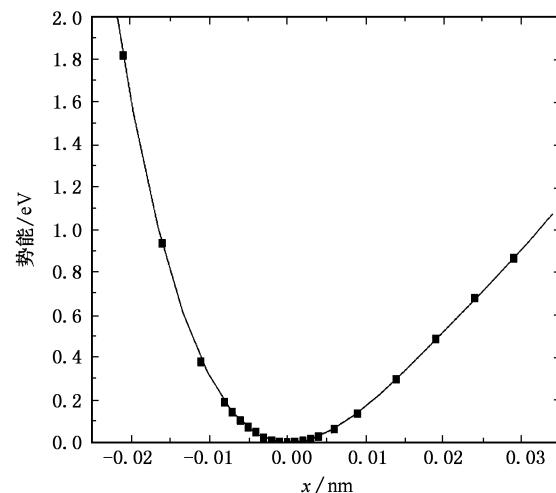


图 4 ZnO 中 H+ 占据 BC// 局域结构位置时的体系能量-振幅曲线,  $x$  代表 O—H 键长的改变幅度, 单位为 nm, 纵轴代表相对于平衡位置而言体系能量的改变量, 单位为 eV

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  $\beta$  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

缺陷位置	缺陷价态	本文结果						实验结果
		$k/2$	$\alpha$	$\beta$	$\omega^0$	$\Delta\omega$	$\omega$	
BC//	H+	2376	-66950	732200	3688.5	-290.2	3398.3	3611 <sup>[21]</sup>
ABO//	H+	2063	-61690	695300	3436.3	-331.4	3104.9	3326 <sup>[31]</sup>

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

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<sup>-1</sup> ) 和对于 ABO//( -331.4 cm<sup>-1</sup> ) 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<sup>-1</sup> 和 3104.9 cm<sup>-1</sup>, 与 Lavrov<sup>[2]</sup> 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<sub>2</sub>O 的情况, 计算结果和实验测量值的误差为 129 cm<sup>-1</sup>, 我们在 BC//( 3398.3 cm<sup>-1</sup> ) 和 ABO//( 3104.9 cm<sup>-1</sup> ) 的计算结果上增加这一误差修正 129 cm<sup>-1</sup>, 可获得振动频率的修正值 BC//( 3527.3 cm<sup>-1</sup> ) 和 ABO//( 3233.9 cm<sup>-1</sup> ), 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<sup>[6]</sup> )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 , Börnert 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 , Börnert 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<sup>\*</sup>

Wu Yu-Yu Zou Chong-Wen Xu Peng-Shou<sup>†</sup>

( 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

<sup>\*</sup> 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 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : ppsxu@ustc.edu.cn