

Li, N 双受主共掺杂实现 p 型 ZnO 的第一性原理研究^{*}

袁 娣¹⁾²⁾ 黄多辉¹⁾²⁾ 罗华峰¹⁾ 王藩侯^{1)†}

1) (计算物理四川省高校重点实验室, 宜宾 644007)

2) (宜宾学院物理与电子工程系, 宜宾 644007)

(2009 年 12 月 12 日收到; 2010 年 1 月 23 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用第一性原理平面波超软赝势法, 首先对六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体和 N, Li 分别掺杂 ZnO 以及 Li-N 共掺杂 ZnO 晶体的几何结构分别进行了优化计算, 在此基础上计算得到了未掺杂 ZnO 晶体和不同掺杂情况下 ZnO 晶体的能带结构、总体态密度、分波态密度和电荷布居数. 利用计算的结果, 从理论上分析了 Li-N 共掺杂 ZnO 更容易得到稳定的 p 型 ZnO.

关键词: ZnO, 电子结构, 第一性原理, p 型共掺杂

PACC: 7115M, 7115H

1. 引言

ZnO 是 II-VI 族化合物, 在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构, 具有禁带宽 ($E_g = 3.37 \text{ eV}$)^[1]、激子束缚能高 (60 meV)、低介电常量、抗辐射能力强^[2]、良好的机电耦合性能、高化学和热稳定性以及优良的压电、光电特性^[3,4]. 并且 ZnO 还具有无毒、无污染、原料易得、成本低等优点, 因而被广泛应用于太阳能电池^[5]、体声波 (BAW)、表面声波器件 (SAW)^[6]、液晶显示^[7]、气体传感器^[8]等. 自从 ZnO 的室温光抽运紫外受激发射被发现后, 作为一种新型的直接带宽带隙光电半导体材料, ZnO 在透明导电电极、紫外探测器、自旋电子器件及传感器等领域也有巨大的应用潜力^[9]. 此外, ZnO 薄膜有很低的外延生长温度, 这有利于提高成膜质量, 降低设备成本和易于掺杂. ZnO 薄膜的性能随着制备条件的不同和掺杂组分的不同而表现出很大的差异^[3]. 通常在 ZnO 薄膜的形成过程中, ZnO 的 n 型掺杂较容易实现. 归结原因主要是由于锌填隙和氧空位等低能本征施主缺陷使得 ZnO 呈现 n 型导电性. 而在实际情况中 ZnO 的 p 型掺杂很难实现, 这主要是因为 ZnO 的本征缺陷会产生自补偿的作

用^[10]. 并且据已有研究计算^[11]表明, n 型掺杂可使体系马德隆能降低, 而 p 型掺杂可使体系马德隆能升高, 这意味着得到的 p 型 ZnO 稳定性不理想, 制约了 ZnO 材料在光电应用领域的研究^[12-14]. p 型 ZnO 的掺杂元素通常选择 I 族元素 (Li, Na, K) 或 V 族元素 (N, P, As) 等. 但是研究证明, ZnO 单独掺杂这些元素很难获得稳定的 p 型导电性^[6-15], 为了提高 p 型 ZnO 薄膜稳定性, 人们对双受主共掺杂技术进行了研究. 2005 年, Krtischil 等^[16]利用 MOVPE 技术制备出了 N-As 双受主共掺杂 ZnO 薄膜, 其 p 型导电性能可以稳定存在几个月之久. 2007 年, Vlasenflin 等人^[17]利用超声喷雾热分解技术制备出了 N-P 双受主共掺杂 ZnO 薄膜, 其 p 型导电性能至少可以稳定维持 2 个月. 在双受主掺杂 ZnO 的研究中, 在实验上已经合成了稳定的 Li-N 双受主掺杂技术^[18-21], 并且在一定条件下, 其 p 型导电性能在 15 个月后测试也没有明显的降低^[18-21]. 然而对于利用第一性原理平面波赝势方法对 Li-N 双受主共掺杂 ZnO 晶体的理论计算和分析, 到目前为止还未见有报道. 本文对 N, Li 分别掺杂 ZnO 和 Li-N 共掺杂 ZnO 晶体的电子结构的微观机理进行了细致的分析, 揭示了 Li-N 双受主共掺杂易于实现 p 型 ZnO 的机理.

^{*} 四川省青年科技基金 (批准号: 03ZQ026-061) 和四川省教育厅项目 (批准号: 09ZC048) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: hdh912.student@sina.com

2. 模型构建与计算方法

2.1. 模型构建

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 所属空间群为 $P6_3mc$, 其晶胞由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积在 c 轴方向反向嵌套而成. 晶格常数实验值为 $a = b = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 内坐标 $u = 0.345$. 其中 c/a 为 1.6023, 比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 0.1974 nm. O 原子位于 4 个相邻 Zn 原子形成的四面体空隙中, 即形成 O—Zn₄ 四面体, Zn 原子的排列结构和 O 原子的排列结构一样. 本文中 ZnO 晶体的超晶胞由 16 个

原子组成, 是在 ZnO 原胞的 a, b 基矢量方向扩展一个单位后得到 $(2 \times 2 \times 1)$ 的超晶胞模型, 如图 1 所示. N 原子和 Li 原子单独掺杂就是在超原胞中分别用一个 N 原子替代一个氧原子或一个 Li 原子替代一个锌原子; 共掺杂为一个 Li 原子替代一个锌原子和两个 N 原子替代两个氧原子. 其掺杂取代的超晶胞晶体结构模型如图 2 所示.

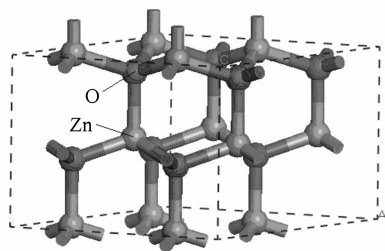


图 1 ZnO ($2 \times 2 \times 1$) 超晶胞

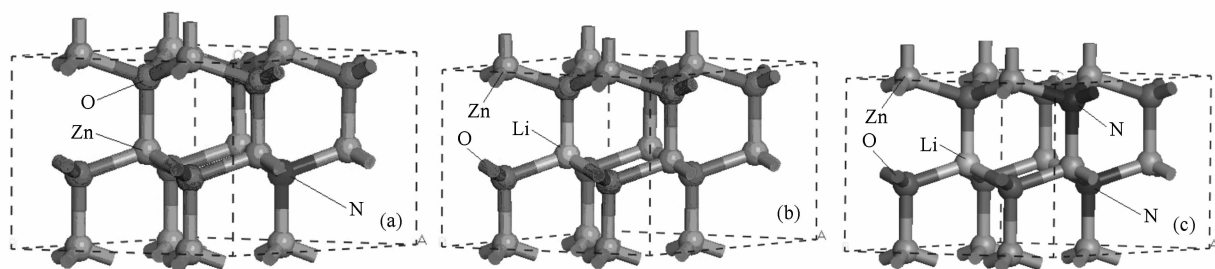


图 2 (a) N 掺杂 ZnO 超晶胞; (b) Li 掺杂 ZnO 超晶胞; (c) Li-2N 共掺杂 ZnO 超晶胞

2.2. 计算方法

文中所有的计算工作均由 CASTEP 软件包完成. CASTEP^[22] (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序: 在晶体周期性势场中, 采用周期性边界条件, 将粒子势用赝势替代, 将多电子体系用平面波基组展开, 为尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势 (ultrasoft pseudopotential, USP)^[23,24] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 电子-电子相互作用的交换关联势由局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 进行校正, 它是目前最为准确的电子结构计算的理论方法之一^[22-23]. 选取 O, Zn, N, Li 的价电子组态分别为 $O-2s^2 2p^4$, $Zn-3d^{10} 4s^2$, $N-2s^2 2p^3$, $Li-1s^2 2s^1$. 为了提高计算的精度, 首先进

行了截断能的收敛测试. 计算中选取截断能量 E_{cut} 分别为 340, 360, 380 和 400 eV, 计算了未掺杂 ZnO 和掺杂 ZnO 晶体在这四种截断能量变化下 G 点处晶格常数、体积、自由能随之变化的关系, 如表 1 所示. 从表中可以看出 E_{cut} 在 380 eV 后, 各项数据变化很小, 趋于稳定, 达到收敛性的标准. 下面所进行的计算在倒易的 k 空间中, 取平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 380 \text{ eV}$, 不考虑自旋-轨道耦合, 交换-关联能采用 GGA-PBE 近似法. 迭代过程中优化参数为 4 个: 单原子收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 原子间的相互作用力收敛精度为 0.3 eV/nm, 晶体内应力收敛精度为 0.05 GPa, 原子的最大位移收敛精度为 0.0001 nm. 总能量和电荷密度在对全 Brillouin 区的积分计算采用 k 点网格为 $4 \times 4 \times 5$ 的 Monkhorst-Park 方案. 本程序对上述 4 个参数同时优化, 计算结果令人满意.

表 1 未掺杂 ZnO 和掺杂 ZnO 在 *G* 点处晶格常数、体积、自由能随平面波截断能量增加的变化关系

<i>E</i> _{cut} /eV			340	360	380	400
晶格常数/nm	未掺杂 ZnO	<i>a</i>	0. 3274	0. 3271	0. 3257	0. 3256
		<i>c</i>	0. 5271	0. 5263	0. 5268	0. 5259
	N 掺杂 ZnO	<i>a</i>	0. 3260	0. 3257	0. 3243	0. 3245
		<i>c</i>	0. 5301	0. 5294	0. 5300	0. 5284
	Li 掺杂 ZnO	<i>a</i>	0. 3245	0. 3239	0. 3232	0. 3228
		<i>c</i>	0. 5243	0. 5238	0. 5234	0. 5232
	Li-2N 共掺杂 ZnO	<i>a</i>	0. 3231	0. 3228	0. 3225	0. 3218
		<i>c</i>	0. 5248	0. 5237	0. 5233	0. 5237
体积/nm ³	未掺杂 ZnO		0. 1953	0. 1946	0. 1936	0. 1932
	N 掺杂 ZnO		0. 1946	0. 1940	0. 1930	0. 1926
	Li 掺杂 ZnO		0. 1909	0. 1905	0. 1985	0. 1888
	Li-2N 共掺杂 ZnO		0. 1895	0. 1888	0. 1882	0. 1877
自由能/eV	未掺杂 ZnO		−17246. 177	−17246. 473	−17246. 511	−17246. 529
	N 掺杂 ZnO		−17077. 759	−17078. 029	−17078. 072	−17078. 086
	Li 掺杂 ZnO		−15718. 943	−15718. 955	−15718. 960	−15719. 304
	Li-2N 共掺杂 ZnO		−15382. 590	−15382. 828	−15382. 902	−15382. 896

3. 结果与讨论

3. 1. 未掺杂 ZnO 电子结构

为了与掺杂情况进行比较,本文首先计算了理想 ZnO 的能带结构、总体态密度、各原子 s,p,d 分波态密度,计算结果如图 3 至图 7 所示. 图 3 为六方

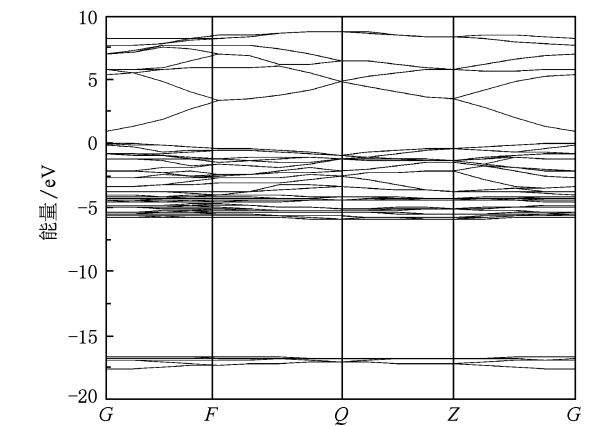


图 3 未掺杂 ZnO 的能带结构图

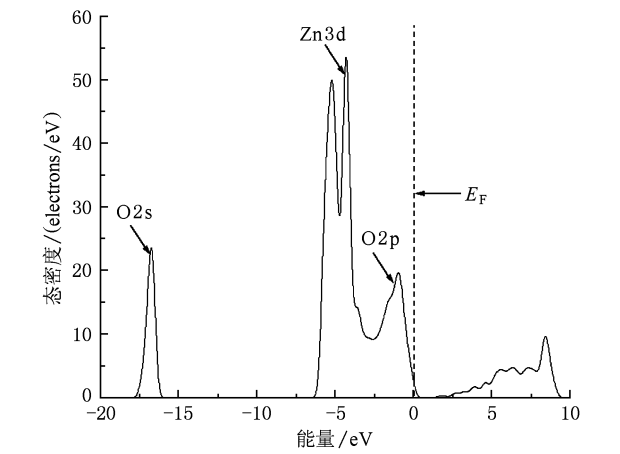


图 4 未掺杂 ZnO 的总态密度图

纤锌矿结构 ZnO 的能带结构图,从图中可以看出,ZnO 是一种直接禁带半导体,导带底和价带顶位于 Brillouin 区的高对称 *G* 点处. 计算的带隙值 ($E_g = 0.95\text{ eV}$) 与陈琨等人计算 ($E_g = 0.96\text{ eV}$)^[3] 相近. 尽管采用了 GGA 近似,但比实验值 ($E_g = 3.37\text{ eV}$)^[1] 仍然偏低. 这主要是因为广义梯度近似

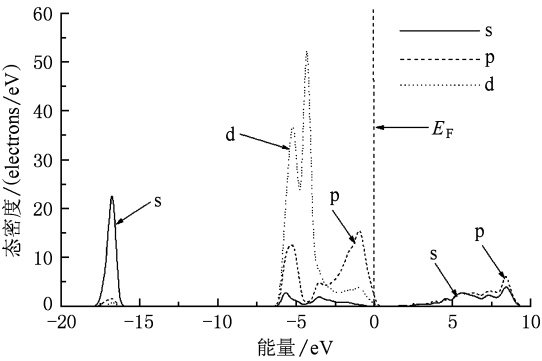


图 5 未掺杂 ZnO 的分波态密度图

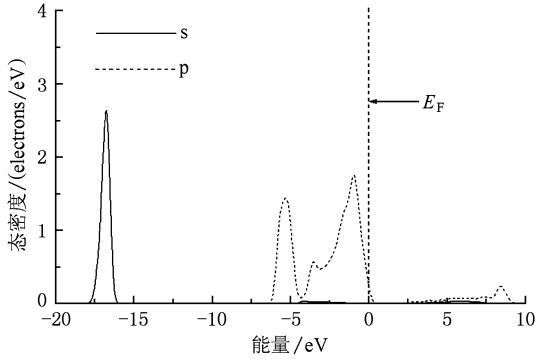


图 6 未掺杂 ZnO 中 O 的分波态密度图

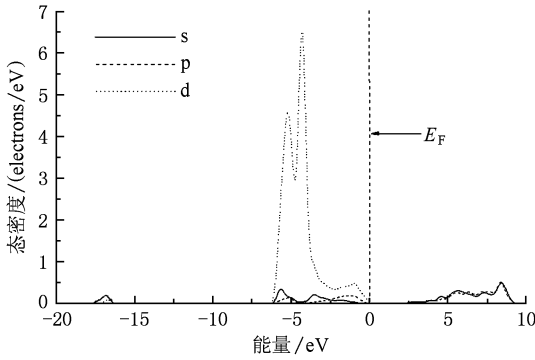


图 7 未掺杂 ZnO 中 Zn 的分波态密度图

(GGA)存在 E_g 计算值偏低的普遍性问题,并且在计算中过高的估计了 Zn-3d 的能量,造成造成 Zn-3d 与 O-2p 杂化增强,结果是带带带宽增大,禁带宽度降低.但这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析,尤其是对于 G 点处的能带结构与以前的理论和实验值完全符合^[25].图 4 至图 7 分别是 ZnO 的总体态密度、分波态密度以及 O 原子和 Zn 原子的分波态密度图.从图中可以看出 ZnO 的价带可分为主要以

Zn-3d 态贡献的下价带区和主要以 O-2p 态贡献的上价带区.对于 ZnO 的导带部分主要来自 Zn-4s 态电子的贡献.对于来源于 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导带却比较平滑,其态密度峰比较尖锐,这主要是因为 Zn 的 3d 轨道是全满结构,因此价带空穴具有大的有效质量^[6].

3.2. N 掺杂 ZnO 的电子结构

图 8 至图 11 为 N 掺杂 ZnO 的能带结构、总态密度、各原子 s,p,d 分波态密度和 N 原子的 s,p 分波态密度图.通过把 N 掺杂 ZnO 的能带结构图和未掺杂 ZnO 能带结构图比较,可以从图 8 中看出:由于 N 掺杂,在 -13 eV 处产生一个纯 ZnO 所没有的很细的能带,从图 11 中看出这条很细的局域能带主要是由 N 的 2s 电子提供的,由于此能带分离较开且

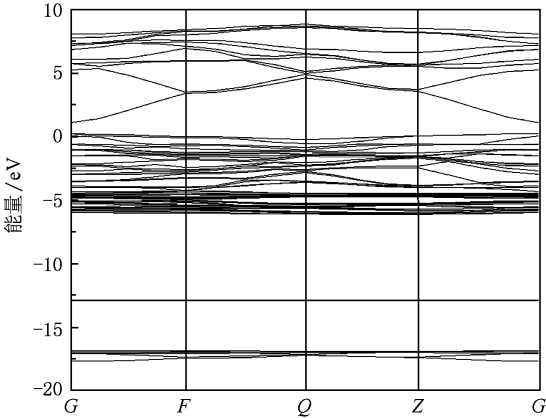


图 8 N 掺杂 ZnO 的能带图

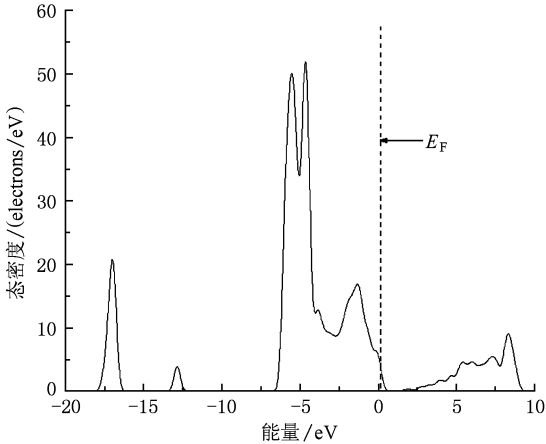


图 9 N 掺杂 ZnO 的总态密度图

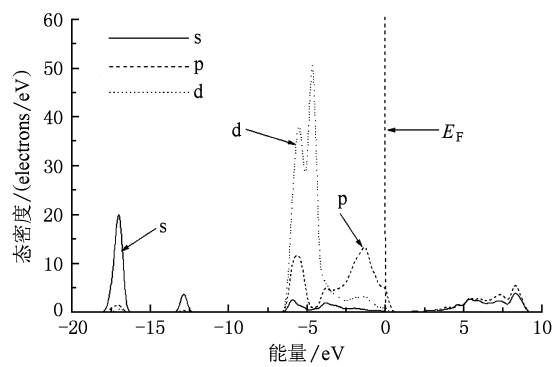


图 10 N 掺杂 ZnO 的分波态密度图

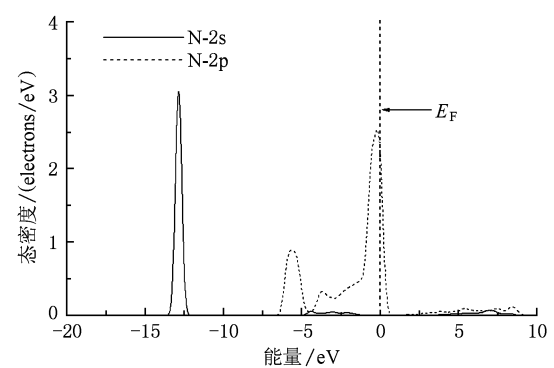


图 11 N 掺杂 ZnO 中 N 原子的分波态密度图

能级很低,与其他能带作用较弱,所以对体系的影响非常小.从图 9 和图 10 可以看出,在价带区, $-7 \sim -5$ eV 处主要来源于 N 和 O 的 2p 态电子以及 Zn 的 3d 态电子. $-3 \sim -1$ eV 处主要来源于 O 的 2p 态电子.计算费米能级到价带顶的电子态密度数达到 1.21.从图 11 看出 N 的少数 p 态电子位于 $-7 \sim -5.0$ eV 处,N 的多数 p 态电子位于价带顶的费米能级附近,在费米能级附近形成了强局域化分布,即 N 的 2p 态在 ZnO 的价带顶附近出现了多余的空穴载流子,但由于杂质能级中空穴载流子间的相互排斥效应使得空穴载流子局域于价带顶,从而在费米能级附近形成了一窄的深受主能级,这便使得空穴载流子数在邻近原子中的费米能级附近大大增加,造成相互排斥作用能升高,掺杂浓度低,不稳定.同时,ZnO 的本征缺陷使得它具有严重的自补偿现象,所以用纯 N 掺杂是很难得到理想的 p 型 ZnO^[13].

3.3. Li-N 共掺杂 ZnO 的电子结构

对于 Li 掺杂 ZnO 的电子结构,计算费米能级到价带顶的电子态密度数达到 1.20,这说明 Li 在 ZnO 中可能产生受主能级,但 Li 原子对价带顶部分的电子贡献很小.并且有实验证明 Li 在 ZnO 中掺杂中更容易处于间隙位,形成施主缺陷而自补偿受主,增加了 Li 掺杂形成 p 型 ZnO 的难度^[26],在此不再详细讨论.通过 ZnO 单掺杂 Li 和 N 原子的电子结构的分析得知都有严重缺陷,难以实现高质量 p 型 ZnO 薄膜.本文构建了 Li-2N 共掺杂 ZnO 模型,计算了其电子结构.这种结构是理论预测形成 ZnO p 型共掺杂的基本条件.文章中认为 Li 占据 Zn 的位置,同时与两个占据 O 空位的 N 结合,形成 $\text{Li}_{\text{Zn}}-2\text{N}_\text{O}$ 复合体.这是一个三受主类型的缺陷^[9].图 12 至图 16 分别为 Li-2N 共掺杂 ZnO 的能带结构、总态密度、各原子 s, p, d 分波态密度和 Li, N 原子的 s, p 分波态

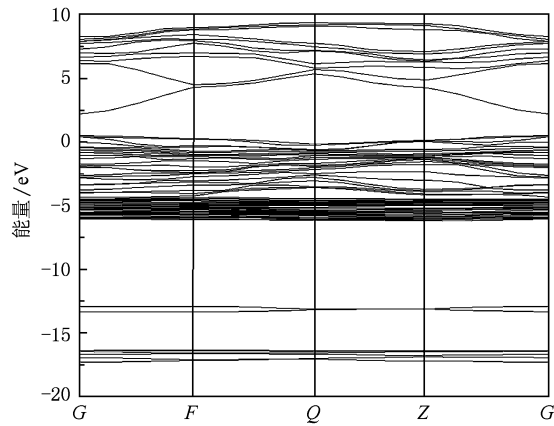


图 12 Li-2N 共掺杂 ZnO 的能带图

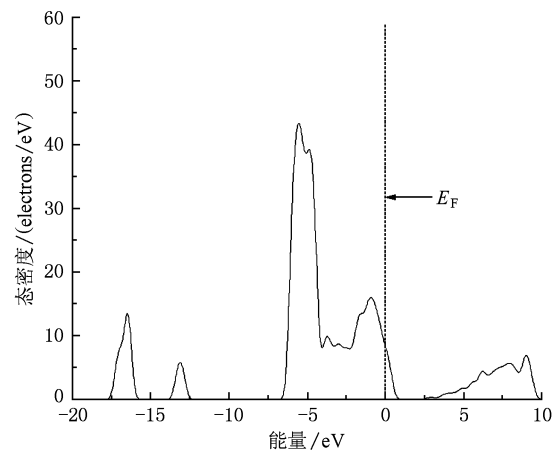


图 13 Li-2N 共掺杂 ZnO 的总态密度图

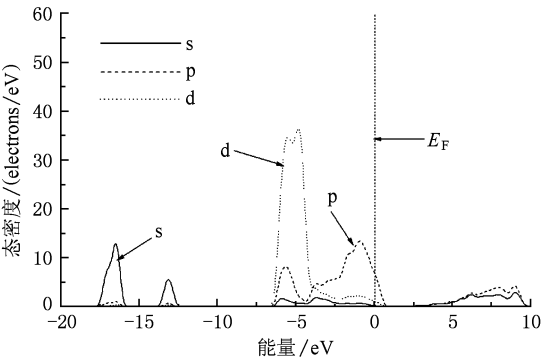


图 14 Li-2N 共掺杂 ZnO 的分波态密度图

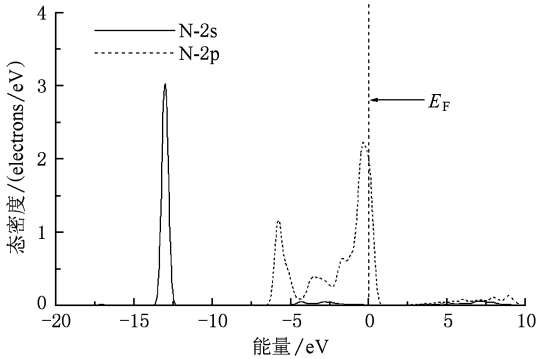


图 15 Li-2N 共掺杂 ZnO 中 N 原子的分波态密度图

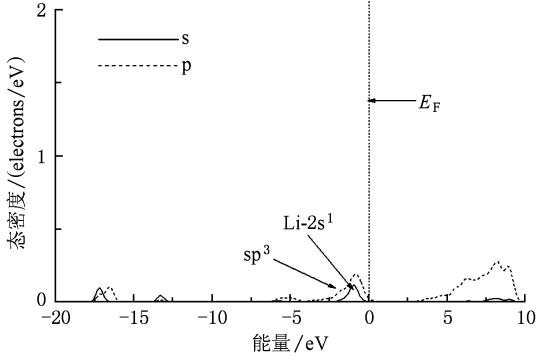


图 16 Li-2N 共掺杂 ZnO 中 Li 原子的分波态密度图

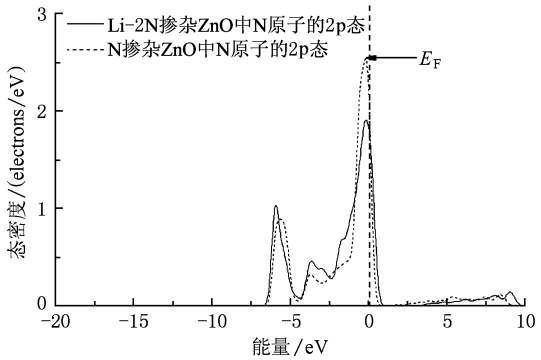


图 17 Li-2N 共掺杂 ZnO 和 N 掺杂 ZnO 中 N 原子 2p 态密度对比图

密度图. 从图 13 总态密度图中可以看出具有受主能级局域化特征没有出现. 模型的价带顶位置达到 1.4 eV, 通过计算费米能级到价带顶的电子态密度数达到 3.04, 比单独掺 N 多 1.83, 比单独掺 Li 多 1.84. 这表明 Li-N 共掺杂 ZnO 可以制备稳定的低阻 p 型 ZnO 薄膜. 从图 15 Li-2N 共掺杂 ZnO 中 Li 邻近 N 原子的分波态密度中可以看出费米能级附近出现了局域化特征的峰值, 但是和单掺中的 N 原子的峰值相比还是有些不同, 其对比 N 原子在 ZnO 价带顶主要贡献的 2p 电子态. 如图 17 中可以看出本模型中的峰值更低, 峰的宽度更大. 可见本模型中 N 原子产生的受主能级局域化程度减弱了. 这是因为 Li 原子的掺入产生了受主能级, 从 Li 原子的分波态密度图可以看出 Li 的 s 态与峰值低能端的电子态轨道产生了 sp^3 杂化, 使其向低能方向移动; 此外两个相邻 N 原子之间也会相互作用, 使其能级展宽; 再者由于电子共有化运动, Li 替位产生的空穴也会作用于邻近的 N 原子, 峰值受到两个空穴的作用, 其高能端向更深能级移动. 可见, Li 原子替位掺杂展宽了 N 产生的深能级缺陷态, 激活了 N 原子, 提高了 N 原子的掺杂浓度, 使得 Li-2N 共掺杂 ZnO 可以得到更加稳定的 p 型 ZnO 薄膜.

3.4. 电荷布居分析

为了能够直观的分析以上 ZnO 的 P 型掺杂机理, 笔者计算了未掺杂和掺杂情况下的电荷布居数. 通过布居数的分析可以了解固体单胞中原子间的成键情况, 电荷的分布、转移和化学性质. 表 2 是未掺杂 ZnO 和掺杂 ZnO 原子间电子云重叠布居分布和键长变化. 从表 2 中可以看出, 未掺杂 ZnO 中 O-Zn 之间包含离子键成分的共价键, 随着 N 的加入 N-Zn 之间的电子云重叠程度增加, N 原子与周围的 Zn 形成了含弱离子键成分的共价键. 与 N 原子邻近的 O-Zn 之间的重叠布居有所减小, 键长变长, 成键的共价性减弱. 单掺 Li 时 Li-O 之间的电子云重叠程度减小, 共价性较弱. 与 Li 原子邻近的 O-Zn 之间的重叠布居略有增加, 但对周围成键影响不大. Li-2N 共掺杂 ZnO 时, N-Zn 之间的电子云重叠程度增加, 共有化程度增加, 但相比单掺 N 原子时电子云重叠程度略有减小, 键长又略有增加. 可见 Li 的加入, 可以有效的改进 N 原子的受主活性, 有效地提高了受主掺杂浓度, 这与前面态密度分析是一致.

表 2 未掺杂 ZnO 和掺杂 ZnO 原子间电子云重叠布居分布和键长变化

未掺杂 ZnO			N 掺杂 ZnO			Li 掺杂 ZnO			Li-2N 掺杂 ZnO		
键	电子云布居数	键长/ nm	键	电子云布居数	键长/ nm	键	电子云布居数	键长/ nm	键	电子云布居数	键长/ nm
O2-Zn5	0. 39	0. 199256	N1-Zn3	0. 64	0. 193992	O6-Zn4	0. 46	0. 195080	O4-Zn1	0. 46	0. 194477
O3-Zn8	0. 39	0. 199256	N1-Zn8	0. 59	0. 194587	O6-Zn1	0. 46	0. 195080	O4-Zn2	0. 46	0. 194673
O6-Zn1	0. 39	0. 199256	N1-Zn5	0. 59	0. 194587	O2-Zn5	0. 42	0. 195310	N2-Zn3	0. 56	0. 194934
O7-Zn4	0. 39	0. 199256	N1-Zn7	0. 58	0. 194705	O2-Zn7	0. 42	0. 195310	O3-Zn6	0. 42	0. 194943
O7-Zn1	0. 39	0. 199256	O6-Zn1	0. 40	0. 198636	O4-Zn6	0. 42	0. 195450	O3-Zn7	0. 42	0. 195042
O5-Zn2	0. 39	0. 199256	O6-Zn4	0. 40	0. 198636	O1-Zn6	0. 42	0. 195450	N2-Zn5	0. 57	0. 195153
O8-Zn3	0. 39	0. 199256	O7-Zn2	0. 40	0. 198736	O6-Zn2	0. 45	0. 195463	N1-Zn3	0. 61	0. 195176
O3-Zn5	0. 39	0. 199256	O4-Zn2	0. 40	0. 198736	O1-Zn5	0. 42	0. 195544	O4-Zn4	0. 45	0. 195471
O6-Zn4	0. 39	0. 199256	O7-Zn4	0. 40	0. 199043	O4-Zn7	0. 42	0. 195544	O1-Zn6	0. 42	0. 195588
O2-Zn8	0. 39	0. 199256	O4-Zn1	0. 40	0. 199043	O1-Zn1	0. 46	0. 195700	O2-Zn7	0. 42	0. 195696
O8-Zn2	0. 39	0. 199256	O5-Zn4	0. 39	0. 199426	O4-Zn4	0. 46	0. 195700	N1-Zn7	0. 54	0. 196281
O4-Zn6	0. 39	0. 199256	O5-Zn1	0. 39	0. 199426	O2-Zn2	0. 46	0. 195755	Li1-O3	0. 27	0. 196368
O1-Zn7	0. 39	0. 199256	O1-Zn6	0. 39	0. 199441	O5-Zn3	0. 40	0. 197853	N1-Zn6	0. 54	0. 196382
O4-Zn7	0. 39	0. 199256	O3-Zn6	0. 39	0. 199441	O8-Zn3	0. 40	0. 197853	N2-Zn2	0. 52	0. 196537
O5-Zn3	0. 39	0. 199256	O5-Zn2	0. 39	0. 199700	O7-Zn3	0. 40	0. 198085	O1-Zn1	0. 46	0. 196548
O1-Zn6	0. 39	0. 199256	O2-Zn6	0. 39	0. 199732	Li1-O2	0. 27	0. 198752	O3-Zn4	0. 46	0. 196550
O5-Zn1	0. 39	0. 199586	O4-Zn5	0. 41	0. 199808	Li1-O1	0. 27	0. 199068	O2-Zn2	0. 45	0. 196598
O8-Zn4	0. 39	0. 199586	O7-Zn8	0. 41	0. 199808	Li1-O4	0. 27	0. 199068	N2-Zn1	0. 52	0. 196665
O1-Zn5	0. 39	0. 199586	O6-Zn7	0. 41	0. 199889	O3-Zn3	0. 43	0. 199312	N1-Zn5	0. 55	0. 196708
O4-Zn8	0. 39	0. 199586	O1-Zn1	0. 42	0. 200002	Li1-O6	0. 11	0. 199451	O2-Zn5	0. 41	0. 196986
O3-Zn7	0. 39	0. 199586	O3-Zn4	0. 42	0. 200002	O3-Zn7	0. 39	0. 199504	O1-Zn5	0. 41	0. 197015
O2-Zn6	0. 39	0. 199586	O2-Zn2	0. 42	0. 200109	O3-Zn5	0. 39	0. 199504	O5-Zn3	0. 39	0. 199561
O6-Zn2	0. 39	0. 199586	O5-Zn6	0. 42	0. 200148	O3-Zn6	0. 39	0. 199609	O6-Zn3	0. 38	0. 199764
O7-Zn3	0. 39	0. 199586	O3-Zn7	0. 38	0. 200168	O7-Zn6	0. 40	0. 199837	O6-Zn2	0. 37	0. 199812
O1-Zn1	0. 42	0. 199591	O1-Zn7	0. 38	0. 200168	O8-Zn7	0. 40	0. 199854	O5-Zn1	0. 37	0. 199842
O4-Zn4	0. 42	0. 199591	O1-Zn5	0. 38	0. 200364	O5-Zn5	0. 40	0. 199854	Li1-O4	0. 11	0. 200326
O7-Zn7	0. 42	0. 199591	O3-Zn8	0. 38	0. 200364	O5-Zn2	0. 37	0. 199949	O5-Zn6	0. 39	0. 200363
O6-Zn6	0. 42	0. 199591	O2-Zn5	0. 38	0. 200468	O8-Zn2	0. 37	0. 199949	O6-Zn7	0. 39	0. 200442
O5-Zn5	0. 42	0. 199591	O2-Zn8	0. 38	0. 200468	O7-Zn4	0. 37	0. 200184	O6-Zn4	0. 36	0. 200880
O8-Zn8	0. 42	0. 199591	O4-Zn3	0. 37	0. 201688	O7-Zn1	0. 37	0. 200184	O5-Zn4	0. 36	0. 201014
O2-Zn2	0. 42	0. 199591	O7-Zn3	0. 37	0. 201688	O5-Zn1	0. 37	0. 200299	Li1-O2	0. 26	0. 201096
O3-Zn3	0. 42	0. 199591	O6-Zn3	0. 37	0. 202101	O8-Zn4	0. 37	0. 200299	Li1-O1	0. 26	0. 201299

4. 结 论

本文采用第一性原理平面波赝势方法对 N,Li

分别掺杂 ZnO 和 Li-N 共掺杂 ZnO 晶体的能带结构、总态密度、分波态密度进行了分析计算. 计算发现 Li-N 共掺杂 ZnO 可以提高空穴浓度,比 N,Li 分别掺杂 ZnO 更容易得到稳定的 p 型 ZnO 薄膜.

- [1] 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]
- [2] Hou Y Q, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese) [侯清玉、赵春旺、金永军 2009 物理学报 **58** 7136]
- [3] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **24** 61 (in Chinese) [陈 琨、范广涵、章 勇、丁少锋 2008 物理化学学报 **24** 61]
- [4] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈 琨、范广涵、章 勇、丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [5] Bar M, Reichardt J, Grimm A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 5370221
- [6] Wang X S, Yang T P, Liu W F, Xu Y B, Liang H W, Chang Y C, Du G T 2006 *Materials Review.* **20** 104 (in Chinese) [王新胜、杨天鹏、刘维峰、徐艺滨、梁红伟、常玉春、杜国同 2006 材料导报 **20** 104]
- [7] Hyun J K, Ho N L, Jae C P 2002 *J. Curr. Appl. Phys.* **2** 451
- [8] Huo H B, Fan Z G 1998 *J. Acta Optica Sinica.* **18** 1676 (in Chinese) [贺洪波、范正修 1998 光学学报 **18** 1676]
- [9] Ye Z Z, Lü J G, Zhan Y Z, He H P 2009 *ZnO: Doping and Application* (Hangzhou: Zhengjiang University Press) p3 (in Chinese) [叶志镇、吕建国、张银珠、何海平 2009 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用 (杭州: 浙江大学出版社) 第 3 页]
- [10] Wang L, Kong C Y, Zhu R J, Qin G P, Dai T L, Nan M, Ruan H B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5974 (in Chinese) [王 楠、孔春阳、朱仁江、秦国平、戴特力、南 貌、阮海波 2007 物理学报 **56** 5974]
- [11] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 2 **38** L166
- [12] Sheng S, Fang G J, Yuan L Y 2006 *Materials Science & Technology* **14** 6 (in Chinese) [盛 苏、方国家、袁龙炎 2006 材料科学与工艺 **14** 6]
- [13] He Y N, Zhu C C, Hou X 2008 *Journal of Functional Materials and Devices.* **14** 566 (in Chinese) [贺永宁、朱长纯、侯 洵 2008 功能材料与器件学报 **14** 566]
- [14] Zhang F C, Zhang Z Y, Yan J F, Zhang W H 2006 *Electronic Components & Materials* **25** 5 (in Chinese) [张富春、张志勇、阎军锋、张威虎 2006 电子元件与材料 **25** 5]
- [15] Li S Y, Li Y Y 2008 *Electrical Materials.* **2** 38 (in Chinese) [李书要、李瑜煜 2008 电工材料 **2** 38]
- [16] Krtschil A, Dadgar A, Oleynik N, Blasing J, Diez A, Krost A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262105
- [17] Vlasenflin T H, Tanaka M 2007 *Solid State Commun.* **142** 292
- [18] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, Zhu L. P, Wang L, Zhao B H, Liang Q L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 222114
- [19] Zhang Y Z, Lu J G, Ye Z Z, He H P, Zhu L P, Zhao B H, Wang L 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 1993
- [20] Lv J G, Ye Z Z, Zhang Y Z, Zeng J, Zhu L P, Zhao G H 2005 *China Patent* ZL200510061273. 8
- [21] Wang X H, Yao B, Wei Z P, Shen D Z, Zhang Z Z, Li B H, Lu Y M, Zhao D X, Zhang J Y, Fan X W, Guan L X, Cong C X 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 4568
- [22] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [23] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [24] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev.* **41** 7892.
- [25] Harish K Y, Sreenivas K, Vinay G 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 83507
- [26] Xu Q H, Kang J Y 2006 *Chinese Journal of Lum Inescence.* **27** 509 (in Chinese) [徐群和、康俊永 2006 发光学报 **27** 509]

First-principles study of Li-N acceptor pair codoped p-type ZnO^{*}

Yuan Di¹⁾²⁾ Huang Duo-Hui¹⁾²⁾ Luo Hua-Feng¹⁾ Wang Fan-Hou^{1)†}

1) (*Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644007, China*)

2) (*Department of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China*)

(Received 12 December 2009 ; revised manuscript received 23 January 2010)

Abstract

Based on the density functional theory, the structure of pure ZnO and N, Li, and Li-N codoped wurtzite ZnO has been investigated by using first-principle plane wave ultrasoft pseudopotential method. The band structure, total density of states, partial density of states, and the number of charge population of pure ZnO and N, Li, Li-N codoped wurtzite ZnO were studied. The calculated results show that Li-N codoped wurtzite ZnO is more in favor of the formation of p-type ZnO.

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

PACC: 7115M, 7115H

^{*} Project supported by the Sichuan Youth Science and Technology Foundation, China (Grant No. 03ZQ026-061) and the Education Bureau of Sichuan Province (Grant No. 09ZC048).

[†] Corresponding author. E-mail: hdh912.student@sina.com