

GGA+ U 方法研究 ZnO 孪晶界对 $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体对 p 型导电性的影响

吴静静 唐鑫 龙飞 唐璧玉

Effect of ZnO twin grain boundary on p-type conductivity of $V_{Zn}-N_O-H$ complex: a GGA + U study

Wu Jing-Jing Tang Xin Long Fei Tang Bi-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 137101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.137101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.137101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu-Ag 协同表面改性 TiO_2 的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO_2 : The first-principle calculation

物理学报.2017, 66(11): 117101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.117101>

一种广义三模腔光机械系统的相干完美吸收与透射

Coherent perfect absorption and transmission of a generalized three-mode cavity optico-mechanical system

物理学报.2017, 66(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107101>

二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究

Interfacial cohesive interaction and band modulation of two-dimensional MoS_2 /graphene heterostructure

物理学报.2017, 66(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087101>

钙钛矿 $APbI_3$ 结构稳定性及光电性质的理论研究

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of $APbI_3$ perovskite

物理学报.2017, 66(5): 057103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057103>

Ti_3AC_2 相 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti_3AC_2 ($A = Si, Sn, Al, Ge$) phases

物理学报.2017, 66(5): 057102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057102>

GGA+ U 方法研究ZnO孪晶界对 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体对p型导电性的影响*

吴静静¹⁾²⁾ 唐鑫^{1)2)†} 龙飞¹⁾²⁾ 唐壁玉³⁾

1)(桂林理工大学, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

2)(桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

3)(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

(2017年1月24日收到; 2017年5月4日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的广义梯度近似平面波赝势方法, 探究四种ZnO- Σ 7(12 $\bar{3}$ 0)孪晶界中 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体的电子结构和p型导电机理. 计算结果表明, 在ZnO- Σ 7(12 $\bar{3}$ 0)孪晶界中, N掺杂后会与锌空位(V_{Zn})、氢填隙(H_i)等点缺陷结合, 进而形成 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体, 并出现在孪晶中的晶格应变集中区. 此外, 四种孪晶界中孪晶GB7a有利于 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 离化能降低, 从而使其表现出浅受主特征. 分析显示特殊的孪晶结构导致了氮替位(N_O)与近邻的O原子间距离缩短, 阴离子之间发生相互作用, 导致禁带中的空带能级下降, 降低了电子跃迁所需能量. 这一结果也说明GB7a孪晶界中的 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 可能成为N掺杂ZnO材料的p型导电的来源之一.

关键词: 密度泛函理论, ZnO, 孪晶界

PACS: 71.15.Mb, 77.55.hf, 61.72.Mm

DOI: 10.7498/aps.66.137101

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种直接宽禁带半导体材料, 其室温下禁带宽度为3.37 eV, 激子束缚能为60 meV. ZnO由于其优良的压电和光电特性以及良好的化学稳定性, 在透明导电、紫外线发光二极管、太阳能电极材料等诸多领域中具有广泛的应用^[1]. 在ZnO光电性能研究中的关键是p-n结的制备, 因此获得稳定的p型ZnO材料是必不可少的.

然而, 由于半导体掺杂的不对称性, 如何制备高质量且稳定的p型ZnO, 一直以来都是ZnO研究的热点之一^[2,3]. p型ZnO存在自补偿效应、受主低溶解度和高电离能等诸多困难. 通常认为 N_O 在p型ZnO是一个潜在的受主, 然而理论计算的结果显示了 N_O 是深受主并且离化能高达1.3 eV^[4]. 此外, H_i 的自补偿效应对p型掺杂的ZnO影响也较为显

著. Gao等^[5]在实验中发现N掺杂ZnO在热处理的过程中很容易被 H_i 所补偿, 从而形成 $\text{N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体. 因此, 单纯的N替位掺杂ZnO难获得稳定的p型结构. 尽管如此, 也存在着大量的实验报道证实N掺杂ZnO的确能获得p型导电材料^[5-12]. 因此对于N掺杂获得p型ZnO的问题还存在较大的争议. 而对于这个问题的解释, 最近Reynolds等^[8]在实验中发现, N掺杂的ZnO材料经热处理后, 可以获得室温下稳定的p型ZnO, 并推论ZnO中的 V_{Zn} , N_O 和 H_i 最终会形成 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体且电离能只有130 meV. 但Amini等^[13]通过第一性原理计算发现, 正常ZnO晶胞内 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}$ 经氢化后形成的 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 形成能虽然更低, 但同时其受主能级变深, 并不是材料p型导电的来源. 因此, 正常ZnO晶胞内的 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体也并不能完全解释实验结果的差异.

ZnO是一种典型的宽禁带半导体, 除了点缺

* 国家自然科学基金(批准号: 11364009)和广西自然科学基金(批准号: 2014GXNSFFA118004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xtang@glut.edu.cn

陷, 还有线缺陷和面缺陷的存在, 而这些线缺陷和面缺陷时常易被忽略, 但最近的研究显示这些二维或者三维缺陷很大程度上影响着 ZnO 的物理和化学特性^[14–19]. 而孪晶由于其形成能较低, 广泛地存在于异质外延生长中. 理论计算结果也显示孪晶对于 ZnO 中本征点缺陷的形成有着极大的影响, 一些孪晶中 V_{Zn} 的形成能仅为 -0.19 eV^[20], 且晶界处的 V_{Zn} 导致界面呈现 p 型特征^[21]. 从以上研究结果可以发现, 相对于正常晶格, 孪晶界上原子非规则排列, 有利于各种缺陷的形成. 而在讨论 p 型时, 若忽略其影响, 显然不合理. 因而, 本文通过建立理论模型来描述孪晶的微观结构, 采用密度泛函理论的第一性原理方法计算并讨论 ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界对 V_{Zn} -N_O-H 复合体影响, 从热力学原理上分析孪晶界的微观结构和作用机理, 从而有效地解释实验中 ZnO 孪晶界对 p 型导电性能影响.

2 计算方法

本文采用 Vienna *ab initio* simulation package(VASP) 软件中用 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述的密度泛函理论 (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. Zn 和 O 原子的价电子组态分别为: $4s^23d^{10}$ 和 $2s^2p^4$. 几何优化时, 平面波截断能为 400 eV; 平面波能量的精度为 1×10^{-5} eV/atom; 迭代过程中作用在每个原子上的力不大于 0.01 eV/Å; 对 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案. 计算正常 ZnO 超晶胞时, 结构弛豫和电子结构计算的 k 点选取为 $3 \times 3 \times 3$; 计算四种 ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界时, 结构弛豫和电子结构计算的 k 点分别为 $1 \times 3 \times 5$ 和 $3 \times 5 \times 7$. 计算中使用的正常 ZnO 超晶胞包含 72 个原子; 四种孪晶界分别为 GB7a, GB7b, GB7c 和 GB7d, 其中, GB7a, GB7b 和 GB7c 包含 112 个原子, GB7d 包含 108 个原子, 如图 1 所示.

由于 GGA 低估了 Zn-3d 电子轨道的位置, 计算的 ZnO 带隙值为 0.8 eV^[22] 远小于实验值 3.37 eV. 为了弥补 GGA 方法的不足, GGA+ U ^[23–26] 常被用于修正 Zn-3d 电子轨道的位置. 虽然 GGA+ U 方法部分修正了计算出的 ZnO 带隙宽度, 但通过计算发现, 即使加上一个较高的 U_d 值, 计算出的带隙宽度仍低于实验值, 通常在 1.4 – 1.9 eV 范围内^[21,27–29]. 这主要是由于 ZnO

的电子结构不仅与 Zn-3d 能级有关, 而且与 O-2p 能级有关. 当 U_d 的值增加时, Zn-3d 的能级位置逐渐下降, 与 O-2p 能级的 p-d 排斥作用逐渐减弱, 导致价带顶逐渐降低, 进而使计算得到的带隙值逐渐增加^[28]. 然而, 随着 U_d 值的增加, 3d 能带会逐渐地从 2p 能带中脱离出来, 其 p-d 排斥作用所导致的 O-2p 能级变化也在减小. 在 3d 能带完全从 2p 能带中脱离出来之后, 若想使计算得出的带隙值达到实验值, 对 O-2p 能带的库仑校正将变得十分必要. 因此, 最近一些报道提出用 GGA+ $U_d + U_p$ 的方法修正 ZnO 带隙, 计算出的带隙值和实验值基本相符^[28–32]. 本文的计算是根据带隙的实验值、Zn 和 O 的电子轨道特征和带隙中缺陷能级的位置, 该方法广泛用于 GGA+ U 参数中 U_d 和 U_p 的拟合^[30]. 结果显示当 $U_d = 12.8$ eV 和 $U_p = 4$ eV, 且 J 值为 0 时, 能获得较好的电子结构信息. 使用以上参数, 计算获得的 ZnO 带隙值约为 3.37 eV, 和实验值 3.37 eV^[16] 一致; ZnO 的形成焓为 -4.00 eV, 略大于实验值 -3.60 eV^[33]; Zn-3d 轨道的平均能级为 -8.80 eV, 也在实验值为 -8.8 – -7.5 eV 范围内^[28]; O-2p 轨道的展宽为 5.19 eV, 与实验值 -6.0 eV 非常接近^[7,28].

点缺陷的形成能和离化能在讨论杂质的平衡浓度和体系的热力学稳定方面有着关键的作用. 带有 q 电荷的缺陷 α 的形成能^[34,35] 定义为

$$E_f(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(\text{host}) + \sum_i n_i (E_i + \mu_i) + q(E_F + E_{VBM}), \quad (1)$$

式中 $E(\alpha, q)$ 为有缺陷且电荷为 q 时超晶胞的总能量; $E(\text{host})$ 则为无缺陷超晶胞的总能量; n_i 是导致缺陷原子 i 的数量, 如果晶胞中缺陷是由于原子 i 的增加, 则 $n_i < 0$, 若晶胞中缺陷是由于原子 i 的减少, 则 $n_i > 0$; E_i 是固相或气相元素单质的能量, 计算出的 $E(\text{Zn})$ 和 $E(\text{O})$ 分别是 -1.15 和 -2.79 eV, 和实验值 -1.30 和 -2.50 eV 相差不大^[36]; μ_i 是晶胞中所有组分的化学势, μ_{Zn} 和 μ_O 遵守平衡条件 $\mu_{Zn} + \mu_O = \Delta H_f(\text{ZnO})$ ^[35], 其中计算出的 ZnO 形成焓为 -4.00 eV. μ_{Zn} 和 μ_O 由材料的生长条件控制, 锌充足条件时 $\mu_O = -4.00$ eV, $\mu_{Zn} = 0$ eV; 氧充足的条件下 $\mu_O = 0$ eV, $\mu_{Zn} = -4.00$ eV. 而当缺陷 α 从 q 价态转换到 q' 价态时, 其离化能^[34] 定义为:

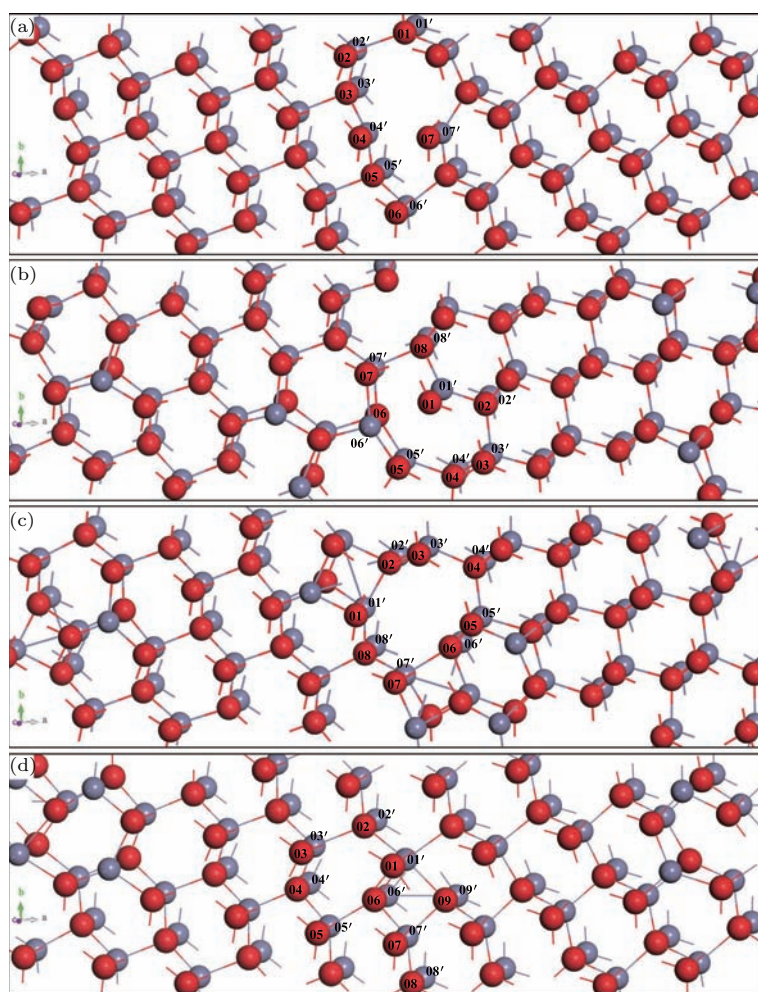


图1 (网刊彩色) ZnO 四种可能的 $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界结构 (a), (b), (c) 和 (d) 分别被命名为 GB7a, GB7b, GB7c 和 GB7d; 红色和蓝色球体分别代表 O 和 Zn 原子

Fig. 1. (color online) Four possible structures of ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ grain boundary, including (a) GB7a, (b) GB7b, (c) GB7c and (d) GB7d. Red and blue spheres designate O and Zn atoms, respectively.

$$\varepsilon(q, q') = \frac{E_f(\alpha, q) - E_f(\alpha, q')}{q' - q}, \quad (2)$$

式中 $E_f(\alpha, q)$ 和 $E_f(\alpha, q')$ 分别是带有 q 和 q' 电荷的缺陷 α 的形成能. 由于 N 掺杂 ZnO 的实验制备过程一般是处于锌充足条件^[6-8], 所以本文在计算缺陷的形成能和离化能时仅考虑锌充足的情况.

3 计算结果与讨论

如图 1 所示, ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 是关于 $(12\bar{3}0)$ 面对称倾斜的孪晶界, 每个单元中都包含两个逆向平行的晶界. GB7a 和 GB7b 晶界中包含四个三配位原子, 其中有两个锌原子和两个氧原子. GB7c 晶界中只含有四配位原子, 而 GB7d 晶界中包含两个五配位原子, 其中有一个锌原子和一个氧原子. 这四种 ZnO 孪晶界中的环形界面形成了沿 c 轴方向

的通道, 并且有利于点缺陷的聚集. GB7a, GB7b, GB7c 和 GB7d 的晶界能分别为 1.95, 1.65, 1.38 和 1.41 J/m², 和其他文献中理论计算结果 1.89, 1.54, 1.27 和 1.29 J/m² 基本一致^[20,21], 这说明我们的参数设置是合理的. 在四种孪晶界中 GB7c 晶界的能量最低, 这是因为 GB7c 晶界中所有原子均为四配位, 无断键或多键的情况. 图 2 给出了正常 ZnO 超晶胞和 ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界的电子态密度 (DOS) 分布. 图中 GB7a 的带中可以发现一个局域的杂质能级峰, 这主要是由于 04 和 07 位上的 O 原子相互距离较近, 仅为 2.66 Å, 因此两个原子的悬挂键之间发生相互作用, 电子局域化增强, 从而使 O 原子对其周围配位 Zn 原子的键能变弱, 而这种局域化的电子更易和杂质原子成键且更利于点缺陷的形成^[21]. 此外, 图 2 中 GB7b 晶界对应的态密度在价带顶处发现一个新的局域峰, 主要由晶界中三配

位氧原子的 O-2p 电子构成, 晶界中存在的未成对电子会形成悬挂键, 有利于杂质原子的替位. 对于 GB7c 晶界而言, 体系内仅存在四配位原子且无孤立的电子, 其态密度和正常 ZnO 超晶胞的相似. 而 GB7d 晶界对应的态密度在价带顶处出现了一

个带边锋, 相对于 GB7a 的局域峰小得多, 主要由 06 和 09 位置的 O 原子 2p 轨道贡献. 由于五配位的特殊结构, 导致 06 和 09 位置的 O 原子相互靠近, 部分电子成键, 进而出现 GB7a 中类似 O—O 键的情形.

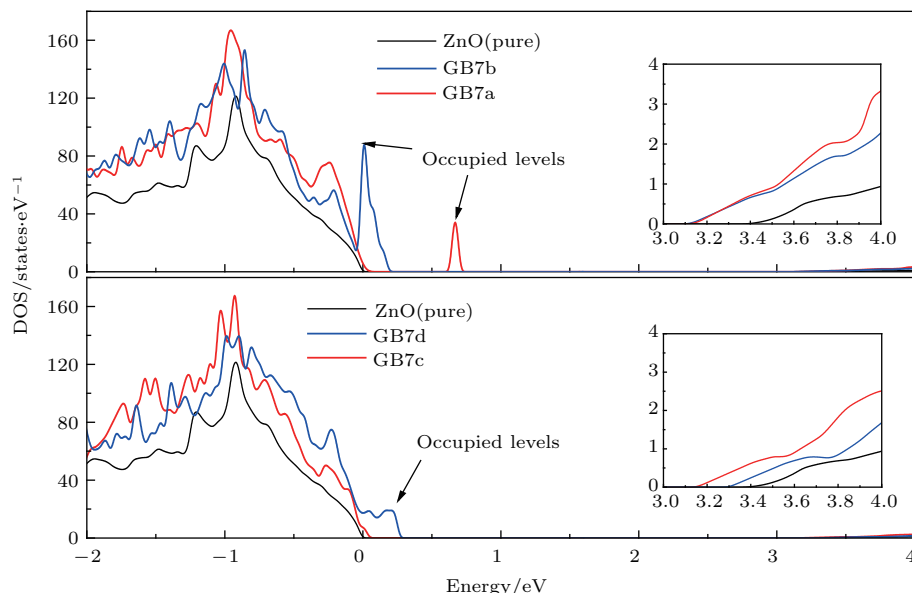


图2 (网刊彩色) 纯 ZnO, GB7a, GB7b, GB7c 和 GB7d 的 DOS, 纯 ZnO 的价带顶设置为能量零点

Fig. 2. (color online) DOS of pure ZnO, GB7a, GB7b, GB7c and GB7d. The valence band maximum of bulk ZnO is chosen to be zero in energy level.

根据文献[37]提出, No 通常会和本征 V_{Zn} 结合形成 $V_{Zn}-N_O$ 复合体. 而 ZnO- $\Sigma 7$ 孪晶界中 $V_{Zn}-N_O$ 复合体可能有两种结合方向: 一种为沿 c 轴方向; 另一种为非 c 轴的方向. 经计算后可知, 孪晶中以 V_{Zn} 为中心, 沿 c 轴方向 $V_{Zn}-N_O$ 复合体的形成能比非 c 轴方向的平均低 0.41 eV. 因此, 在计算中我们仅考虑 $V_{Zn}-N_O$ 复合体沿 c 轴方向复合的情况. 根据对称原则, 我们选择了孪晶附近几处典型的位置进行 $V_{Zn}-N_O$ 形成能计算, 如图 1 所示, 其计算结果在表 1 中列出. 对于含有三配位的孪晶界而言, 最低 $V_{Zn}-N_O$ 形成能出现在其三配位的位置, 即 GB7a 和 GB7b 的 04 和 01 位置, 这主要由于三配位原子仅有三个 Zn—O 键, 当形成 V_{Zn} 时较四配位情况所需的断键更少; 对于只含有四配位的孪晶界而言, 最低的 $V_{Zn}-N_O$ 形成能出现在 GB7c 的 06 位置, 这主要是由于该位置 Zn 原子周围的四个 Zn—O 键相对于晶体内部键长的变化平均为 0.04 Å, 其晶格应变最大, 此位置的 V_{Zn} 更有利于应力的释放; 对于含有五配位的孪晶界而言, 最低 $V_{Zn}-N_O$ 形成能并未出现在五配位的 01 位置, 而在其旁边的 06 位

置, 弛豫后结果显示, 当 V_{Zn} 出现在 06 位置时, 01 位置的原子发生偏移并逐渐变为正常四配位结构, 也有效地消除了应变. 上述结果表明, 从能量的角度看, 点缺陷复合体一般常出现在晶界处应变集中区, 即原子排列的畸变处.

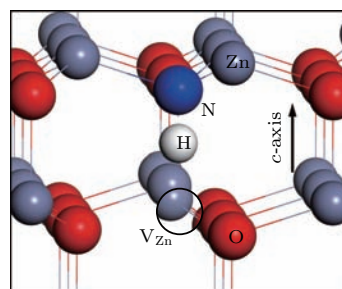


图3 (网刊彩色) 正常 ZnO 晶胞中的 $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体

Fig. 3. (color online) $V_{Zn}-N_O-H$ complex in pure ZnO supercell.

而近年来的研究显示, N 掺杂后 ZnO 中的 $V_{Zn}-N_O$ 复合体会再经氢化最终复合成 $V_{Zn}-N_O-H$ [8,13,38], H 会吸附在 N 原子的周围, 其结构示意图见图 3. 因此, 根据表 1 的计算结果, 我们分别

选择这四种孪晶界中最稳定的 $V_{Zn}-N_O$ 进行加 H, 并计算 $V_{Zn}-N_O-H$ 的形成能. 表 2 为计算结果, 可以看出, 孪晶界中同一位置的 $V_{Zn}-N_O-H$ 形成能比 $V_{Zn}-N_O$ 的形成能更低.

表 1 $ZnO-\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 晶界不同位置处 $V_{Zn}-N_O$ 复合体的形成能 (锌充足条件)

Table 1. The formation energies of $V_{Zn}-N_O$ complex in $ZnO-\Sigma 7(12\bar{3}0)$ grain boundary (under Zn-rich condition).

位置	GB7a/eV	GB7b/eV	GB7c/eV	GB7d/eV
01	3.75	2.41	3.32	3.31
02	3.61	4.15	3.50	3.04
03	3.81	4.03	4.33	4.62
04	1.95	3.25	4.12	2.46
05	3.78	3.01	4.08	3.98
06	3.61	2.77	3.26	2.35
07	—	3.24	3.52	—
08	—	3.02	4.33	—

表 2 中也给出了四种孪晶界中最稳定位置的 $V_{Zn}-N_O-H$ 的缺陷离化能. 可以看到, 除了 GB7a, 其他三种孪晶界的离化能都有不同程度的提高. GB7b, GB7c 和 GB7d 孪晶界的 $\varepsilon(0/-1)$, 相对于正常 ZnO 的 0.67 eV, 分别提升了 0.25, 0.10 和 0.27 eV. 然而, 在 GB7a 孪晶界中, $V_{Zn}-N_O-H$ 的离化能是降低的, 仅为 0.38 eV. 这主要是由于 $V_{Zn}-N_O-H$ 掺杂在 GB7a 孪晶界的 04 位上时, 复合体中的 N_O 仅与相邻的两个 Zn 原子成键, 并且与 07' 位上 O 原子的距离比未掺杂时减少了 0.28 Å, 这导致了两个原子的悬挂键之间相互作用增强, 从而使复合体中的两个 N_O-Zn 键能减弱. 而在 GB7b, GB7c 和 GB7d 孪晶界中, 当 $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体分别掺杂在 01, 06 和 06 位上时, 复合体中的 N_O 和周围 O 原子的距离平均为 2.86, 2.85 和 2.89 Å, 和正常 ZnO 晶体内部相差不大, 所以其缺陷转变能级较高. GB7a 孪晶界的这种特殊结构, 导致其中 $V_{Zn}-N_O-H$ 的离化能相较其他三种孪晶界中的更低. 因此, 虽然 GB7b, GB7c 和 GB7d 孪晶界和晶体内部的 $V_{Zn}-N_O-H$ 呈现深受主特性, 但 GB7a 孪晶界处的 $V_{Zn}-N_O-H$ 却主要表现出 p 型浅受主特征.

为了能够更好地比较分析 $V_{Zn}-N_O-H$ 在 GB7a 孪晶界中的浅受主行为, 我们分析了复合体在四种孪晶中的 DOS, 如图 4 与图 5 所示. 需要指出的是, 此时孪晶界处的复合体因 V_{Zn} 的存在而具有铁磁

性. 由于 $V_{Zn}-N_O-H$ 的受主行为主要源于价带顶附近的电子从低能级向高能级的空态跃迁^[13], 因此,

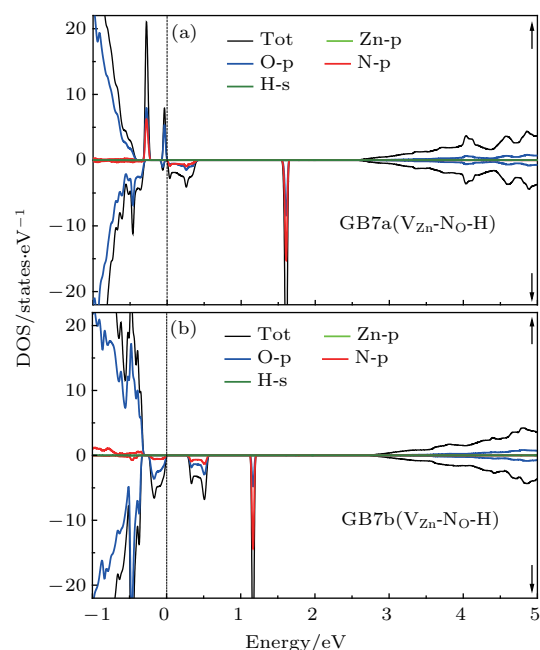


图 4 (网刊彩色) $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体在 GB7a 的 04 位置以及 GB7b 的 01 位置时的 DOS, 计算获得的费米能级被设置为能量零点

Fig. 4. (color online) DOS of $V_{Zn}-N_O-H$ complexes at site 04 in GB7a and at site 01 in GB7b, respectively. The Fermi energy level is chosen to be zero.

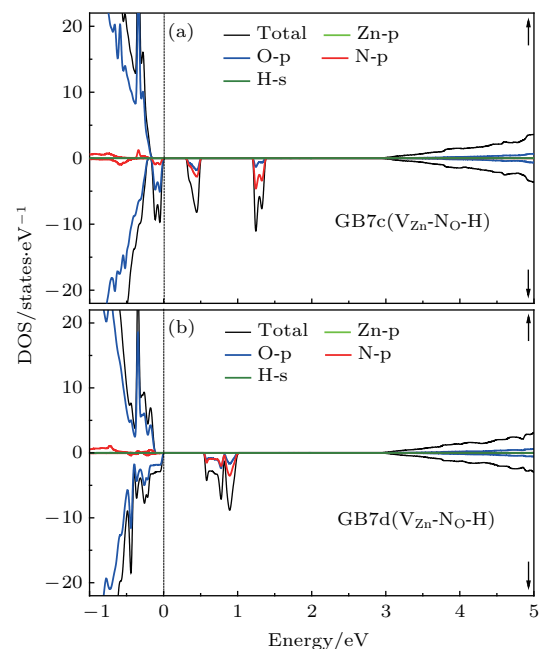


图 5 (网刊彩色) $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体在 GB7c 的 06 位置以及 GB7d 的 06 位置时的 DOS, 计算获得的费米能级被设置为能量零点

Fig. 5. (color online) DOS of $V_{Zn}-N_O-H$ complexes at site 06 in GB7c and GB7d, respectively. The Fermi energy level is chosen to be zero.

这里主要讨论价带顶附近的态密度特性. 从图 4(a) 可以看到, GB7a 孪晶界态密度分布中价带顶附近分别有两个自旋向上的局域峰, 主要由 N-2p 和 O-2p 电子组成; 带隙中有两个自旋向下的局域峰, 主要表现为 N-2p 和 O-2p 电子特征. 而根据另外三种孪晶界态密度分布即图 4(b) 和图 5, 可以看出这三种态密度图中都同样有两个上旋局域峰和两个下旋局域峰, 并且其能级最低的未占据下旋局域峰分别位于 365, 424 和 582 meV, 明显高于 GB7a 孪晶界中的 50 meV. 这主要是由于复合体掺杂在孪晶界后, N-2p 和周围的 O-2p 的部分电子轨道发生杂化作用, 能级发生分裂, 进而导致复合体周围的局域自旋电荷分布, 而缺陷处的自旋电荷分布很大程度上受到 N_O 和 O 原子距离影响^[20]. 当复合体位于 GB7a 孪晶界 04 位置时, 04 位置的 N_O 和 07 位置的 O 距离拉近, 仅为 2.38 Å, 与未掺杂时相比减少了 11%, 如图 6 所示. 正是由于 GB7a 孪晶界中这种特殊的结构, 导致其 N_O 和 O 之间的轨道杂化作用较强, 如图 7(a) 所示, 其分裂能级正对应态密度图中的自旋局域峰. 而复合体掺杂在 GB7b 和 GB7c 孪晶界时, 晶界处的结构变化不大, 其 N_O 和 O 原子距离仍旧较大. 此外, 对于 GB7d 孪晶界而言, 虽然未掺杂时 06 和 09 位置上的 O 原子呈现类似 O—O 键的情况, 但掺杂后缺陷处由于应力的释放, 会导致 01 位置 O 原子的偏移, 从而使 06 和 09 位置的 O 原子间距变大, 部分电子的相互作用减弱. 因此, 与 GB7a 孪晶界相比, 上述三种孪晶界中 N_O 和 O 原子距离较大, 导致其 N-2p 和 O-2p 的轨道杂化作用较弱, 如图 7(b) 所示. 由上述讨论可知, $V_{Zn}-N_O-H$ 掺杂 ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界后, 会导致 GB7a 孪晶界中缺陷处 N_O 和 O 原子距离拉近, 其轨道杂化作用增强, 进而降低了其下旋局域峰的能级, 减少了电子跃迁所需的能量; 而 GB7b, GB7c 和 GB7d 孪晶界中的情形则相反. 这正好解释了 GB7a 孪晶界中 $V_{Zn}-N_O-H$ 的浅受主特征, 并且与表 2 中的计算结果相符.

尽管 GB7a 孪晶界是一个特殊的情况, 但基于以上结果, 可以认为, 在 N 掺杂 ZnO 时, 由于孪晶界或其他不规则晶界中原子的不规则排列, 导致了阴离子直接相互靠近, 发生能级杂化成键, 改变了原有的禁带中能级的位置, 进而有可能降低 p 型复合体的离化能. 因此在讨论 N 掺杂 ZnO 或者其他 p 型掺杂时, 不能忽略孪晶及其晶界的影响.

表 2 ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界中最稳定低位置 $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体的形成能和离化能 (锌充足条件)

Table 2. The formation energies and ionization energies of $V_{Zn}-N_O-H$ complex at the most stable position in ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ grain boundary (under Zn-rich condition).

位置	E_f/eV	$\varepsilon(0/-1)/\text{eV}$	$\varepsilon(-1/-2)/\text{eV}$
Bulk ZnO	3.25	0.67	1.64
GB7a (at 04)	0.52	0.38	1.49
GB7b (at 01)	0.87	0.92	1.88
GB7c (at 06)	1.62	0.77	1.73
GB7d (at 06)	0.76	0.94	1.49

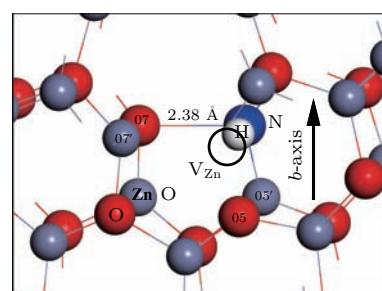


图 6 (网刊彩色) GB7a 孪晶界 04 位置上 $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体弛豫后的构型

Fig. 6. (color online) The configuration of $V_{Zn}-N_O-H$ complex at site 04 in GB7a twin grain boundary.

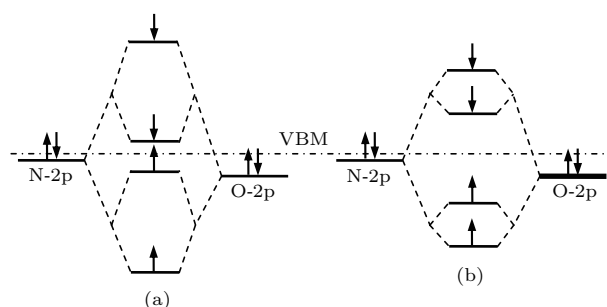


图 7 ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界处 N_O-O 原子对的能级相互作用图 (a) GB7a 孪晶界; (b) GB7b, GB7c 和 GB7d 孪晶界

Fig. 7. Schematic representation of energy level for N_O-O pairs in ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ grain boundary: (a) GB7a grain boundary; (b) GB7b, GB7c and GB7d grain boundary.

4 结 论

采用基于第一性原理计算的 GGA+ U 方法计算了 N 掺杂 ZnO- $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ 孪晶界后形成的 $V_{Zn}-N_O$ 及 $V_{Zn}-N_O-H$ 复合体. 通过讨论其形成能、离化

能和态密度分布, 发现在 ZnO- $\Sigma 7$ 孪晶界中这两种复合体更容易出现在孪晶中的晶格应变集中区, 即晶界中原子排列的畸变处, 且相同位置上 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 的形成能比 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}$ 更低. 虽然 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 位于四种 ZnO- $\Sigma 7$ 孪晶界中都呈现深受主特征, 但位于 GB7a 孪晶界时却有较低的离化能, 从而表现出浅受主特征. 态密度分布结合 GB7a 原子结构分析可知, 复合体中的 N_O 与邻近的 O 原子相互作用, 其轨道杂化作用增强, 进而使禁带中的局域空能级降低, 减少了电子跃迁所需的能量, 降低了 p 型 $V_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体的离化能.

参考文献

- [1] Özgür U, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [2] Fons P, Niki S, Kolobov A V, Ohkubo M, Tominaga J, Friedrich S, Carboni R, Boscherini F 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **246** 75
- [3] Chen L J, Li W X, Dai J F, Wang Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 196101 (in Chinese) [陈立晶, 李维学, 戴剑锋, 王青 2014 物理学报 **63** 196101]
- [4] Tarun M C, Iqbal M Z, McCluskey M D 2011 *AIP Adv.* **1** 022105
- [5] Gao J, Zhang X, Sun Y, Zhao Q, Yu D 2010 *Nanotechnology* **21** 245703
- [6] Li X, Yan Y, Gessert T A, Perkins C L, Young D, DeHart C, Young M, Coutts T J 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 1342
- [7] Lim L Y, Lany S, Chang Y J, Rotenberg E, Zunger A, Toney M F 2012 *Phys. Rev. B* **86** 235113
- [8] Reynolds J G, Reynolds C L, Mohanta A, Muth J F, Rowe J E, Everitt H O, Aspnes D E 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 152114
- [9] Yang T Y, Kong C Y, Ruan H B, Qin G P, Li W J, Liang W W, Meng X D, Zhao Y H, Fang L, Cui Y T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037703 (in Chinese) [杨天勇, 孔春阳, 阮海波, 秦国平, 李万俊, 梁薇薇, 孟祥丹, 赵永红, 方亮, 催玉亭 2013 物理学报 **62** 037703]
- [10] Wang N, 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] Tang K, Zhu S, Xu Z, Ye J, Gu S 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 590
- [12] Sun J W, Lu Y M, Liu Y C, Shen D Z, Zhang Z Z, Li B H, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Fan X W 2006 *Solid State Commun.* **140** 345
- [13] Amini M N, Saniz R, Lamoén D, Partoens B 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 5485
- [14] Domingos H S, Carlsson J M, Bristowe P D, Hellsing B 2004 *Interface Sci.* **12** 227
- [15] Erhart P, Klein A, Albe K 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085213
- [16] Zhang C Y, Li X M, Gao X D, Zhao J L, Wan K S, Bian J M 2006 *Chem. Phys. Lett.* **420** 448
- [17] Lahmer M A, Guergouri K 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **39** 148
- [18] Tahir N, Karim A, Persson K A, Hussain S T, Cruz A G, Usman M, Naeem M, Qiao R, Yang W, Chuang Y D, Hussain Z 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8968
- [19] Wang B, Min J, Zhao Y, Sang W, Wang C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 192101
- [20] Körner W, Bristowe P D, Elsässer C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045305
- [21] Li Y H, Xia Q, Guo S K, Ma Z Q, Gao Y B, Gong X G, Wei S H 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 045708
- [22] Janotti A, van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [23] Sheetz R M, Ponomareva I, Richter E, Andriotis A N, Menon M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 195314
- [24] Hou Q Y, Lü Z Y, Zhao C W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197102 (in Chinese) [侯清玉, 吕致远, 赵春旺 2014 物理学报 **63** 197102]
- [25] Hou Q Y, Wu Y, Zhao C W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 137201 (in Chinese) [侯清玉, 乌云, 赵春旺 2014 物理学报 **63** 137201]
- [26] Xu Z C, Hou Q Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 157101 (in Chinese) [许镇潮, 侯清玉 2015 物理学报 **64** 157101]
- [27] Bang J, Sun Y Y, West D, Meyer B K, Zhang S 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 339
- [28] Agapito L A, Curtarolo S, Buongiorno Nardelli M 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011006
- [29] Walsh A, Da Silva J L, Wei S H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 256401
- [30] Ma X, Wu Y, Lü Y, Zhu Y 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 26029
- [31] Qu L F, Hou Q Y, Xu Z C, Zhao C W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 157201 (in Chinese) [曲灵丰, 侯清玉, 许镇潮, 赵春旺 2016 物理学报 **65** 157201]
- [32] Hou Q Y, Dong H Y, Ma W, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 157101 (in Chinese) [侯清玉, 董红英, 马文, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 157101]
- [33] Limpijumnong S, Li X, Wei S H, Zhang S B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 211910
- [34] Li B S, Feng C, Cui Y X 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 017102
- [35] Li H, Schirra L K, Shim J, Cheun H, Kippelen B, Monti O L A, Bredas J L 2012 *Chem. Mater.* **24** 3044
- [36] Lide D R 2014 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95th Ed.) (USA: CRC Press)
- [37] Liu L, Xu J, Wang D, Jiang M, Wang S, Li B, Zhang Z, Zhao D, Shan C X, Yao B, Shen D Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 215501
- [38] Yong D Y, He H Y, Tang Z K, Wei S H, Pan B C 2015 *Phys. Rev. B* **92** 235207

Effect of ZnO twin grain boundary on p-type conductivity of $V_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}\text{-H}$ complex: a GGA + U study^{*}

Wu Jing-Jing¹⁾²⁾ Tang Xin^{1)2)†} Long Fei¹⁾²⁾ Tang Bi-Yu³⁾

1) (Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metal and Materials, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

3) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(Received 24 January 2017; revised manuscript received 4 May 2017)

Abstract

The origin of the p-type conductivity in N-doped ZnO has been a controversial issue for years, since isolated N substituted for O site (N_{O}) was found to have high ionization energy. A recent experiment demonstrates that the p-type conductivity is attributed to the $V_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}\text{-H}$ shallow acceptor complex. However, besides the complex, there are many other defects in ZnO, such as twin grain boundaries. They are commonly two-dimensional defects, and inevitably affect the p-type conductivity of the complex. By applying first principle calculations, we present the electronic structures and p-type conductivity of ZnO $\Sigma 7$ ($12\bar{3}0$) twin grain boundaries containing $V_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}\text{-H}$ complexes. Four types of $\Sigma 7$ twin grain boundaries are investigated, and the $V_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}\text{-H}$ complex is found to have a tendency to appearing in the stress raisers of the twin grain boundaries. The lowest formation energy under Zn-rich condition is only 0.52 eV for the complex in GB7a, a type of $\Sigma 7$ twin grain boundary with anion-anion bonds, while the value is 3.25 eV for the complex in bulk ZnO. For the ionization energy, the complex in GB7a is more easily ionized, and has a value of 0.38 eV, compared with 0.67 eV in bulk ZnO. The result of density of states shows that the electron transition is dominated by the empty defect levels in forbidden band, which are occupied by O 2p and N 2p orbital. Further analysis indicates that the special structure of GB7a shortens the distances between N_{O} and its neighbor O atoms, and the shortest N—O bond is only 2.38 Å, which also means a strong orbital hybridization between O and N. As a result, the energy level splitting is enhanced, and the empty energy level in the forbidden band is shifted down to valence band maximum. So, GB7a can favor the ionization in $V_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}\text{-H}$ complex. Although GB7a is a special case of the twin grain boundaries, the result also gives us a new idea to understand the origin of p-type conductivity in N-doped ZnO.

Keywords: density functional theory, ZnO, twin grain boundary

PACS: 71.15.Mb, 77.55.hf, 61.72.Mm

DOI: 10.7498/aps.66.137101

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11364009) and Guangxi Natural Science Foundation of China (Grant No. 2014GXNSFFA118004).

[†] Corresponding author. E-mail: xtang@glut.edu.cn