

# p 型 K :ZnO 导电机理的第一性原理研究\*

杨银堂<sup>1)</sup> 武 军<sup>1)†</sup> 蔡玉荣<sup>2)</sup> 丁瑞雪<sup>1)</sup> 宋久旭<sup>1)</sup> 石立春<sup>1)</sup>

1) 西安电子科技大学微电子学院, 教育部宽禁带半导体材料与器件重点实验室, 西安 710071)

2) 浙江理工大学材料纺织学院, 杭州 310018)

(2008 年 4 月 9 日收到, 2008 年 5 月 6 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 利用局域密度近似的第一性原理平面波赝势方法, 对掺 K 以及含有氢填隙( $H_i$ )、氧空位( $V_o$ )、锌填隙( $Zn_i$ )和锌空位( $V_{zn}$ )的 K :ZnO 电子结构分别进行了研究. 结果表明, 1) 单独掺 K 可引入浅受主, 但系统总能量增高; 2) K 与 H 共掺可降低系统总能量, 提升稳定性; 3)  $V_o$  在 K+H :ZnO 中的形成比  $Zn_i$  困难得多, 二者都是负电中心, 起补偿受主作用; 4)  $V_{zn}$  在价带顶 0.5 eV 左右形成浅受主, 有利于晶体 p 型导电. 最后提出: 由于形成了  $K_{zn}$ -O- $H_i$ -O- $V_{zn}$  结构, 可能导致 K :ZnO 呈现 p 型导电.

关键词: 氧化锌, p 型, 第一性原理, 电子结构

PACC: 7115M, 7155G, 7125T

## 1. 引 言

作为一种第三代直接宽带隙半导体材料, 氧化锌( $ZnO$ ) ( $E_g \sim 3.37$  eV) 因为其在光电领域表现出的诱人应用前景, 近年来备受研究者的关注. 但由于存在着固有施主点缺陷(主要是氧空位  $V_o$  和锌填隙  $Zn_i$ ) 的自补偿作用<sup>[1]</sup>, 使 p-ZnO 的制备很困难, 这在一定程度上限制着其器件的应用和发展. 目前, p 型掺杂的困难之处主要集中在两方面: 一是掺杂剂的固溶度较低, 另一个是缺陷的离化能较高. 前者可以通过非平衡生长技术来克服, 比如利用同时掺入 H 作为过渡型补偿施主或选用活性掺杂剂(比如 NO) 就可以提高 N 在 ZnO 的浓度<sup>[2]</sup>, 而后者则成为目前最关键也是最需要逾越的障碍.

我们知道, 为了使 ZnO 中具有较低的受主能级, 要求替位阴离子的掺杂元素的电负性越大越好, 也就是说它应该具有较低的 p 轨道能级. 氮(N) 在 V 族元素中的 p 轨道能级最低<sup>[3]</sup>, 因而成为受主元素的首选. 然而, 由于 ZnO 的价带顶较低, 导致 N 替位缺陷  $N_o$  的能级仍然较深, 大约在价带顶 0.3 eV 左右, 受主离化困难.

由于价带顶大部分由 p 轨道组成, 由第 I 族元

素 Li 或 Na 代替 Zn, 不至引起价带顶太大波动而造成深受主. 事实上, 第一性原理的计算表明  $Li_{zn}$  和  $Na_{zn}$  的能级确实较浅, 它们的(0/-1) 转变能分别在价带顶 0.1 eV 和 0.2 eV 处<sup>[4]</sup>. 但是 Li 和 Na 更倾向于成为施主填隙杂质, 限制了其成为 p 型掺杂剂的应用. 用离子半径更大的第 I 族元素可能会提高其填隙形成能, 降低填隙浓度从而改变这种缺陷. 第 IB 元素 Ag (离子半径 126 pm) 的第一性原理掺杂计算证明, 位于替代位置的形成能远小于在间隙位置的形成能<sup>[5]</sup>. K 离子半径更大(138 pm), 作为掺杂剂有望进一步降低填隙缺陷形成的可能性. 事实上, 本课题组利用射频磁控溅射技术在富氧气氛中, 已成功制得了呈现稳定 p 型导电的 K :ZnO 薄膜<sup>[6]</sup>. 为了研究其导电机理, 本文利用第一性原理计算对含有替位缺陷  $K_{zn}$ 、填隙缺陷  $H_i$ 、固有点缺陷  $V_o$ ,  $Zn_i$  和  $V_{zn}$  的 ZnO 电子结构分别进行了探讨, 并提出导电机理.

## 2. 模型构建和计算方法

模型所用理想 ZnO 为纤锌矿六方结构, 属于  $P63mc$  空间群, 对称性  $C6v-4$ , 晶格常数  $a = b = 0.325$  nm,  $c = 0.521$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $c/a =$

\* 国防科技预研项目(批准号 51323040118, 51308030201) 资助的课题.

† E-mail: wujun1203@163.com

1.062.  $c$  轴方向的 Zn—O 键长为 0.199 nm, 其他方向的为 0.197 nm<sup>[7]</sup>. 晶胞由氧的六角密堆积(hcp)和锌的六角密堆积子晶格反向套构而成, 每个子晶格由

4 个原子组成, 其中每个氧原子被位于四面体顶角的 4 个锌原子所包围, 反之亦然. 理想 ZnO 及构造的含各种点缺陷的  $2 \times 2 \times 2$  超晶胞结构如图 1 所示.

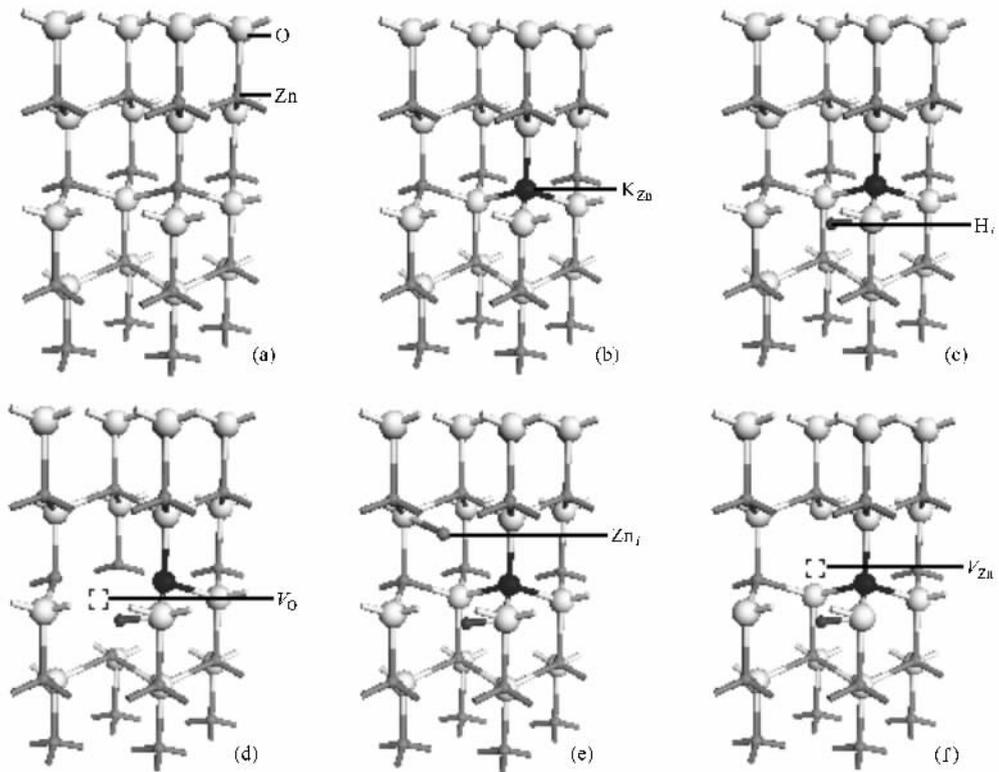


图 1 理想 ZnO(a), K:ZnO(b), (K+H):ZnO(c),  $V_O$ :(K+H):ZnO(d),  $Zn_i$ :(K+H):ZnO(e) 和  $V_{Zn}$ :(K+H):ZnO(f) 晶体的  $2 \times 2 \times 2$  超晶胞晶格结构

所有的计算工作都是由 Material Studio 4.0 软件中的 CASTEP 软件包完成的. CASTEP 软件是一个基于密度泛函(DFT)方法的从头算量子力学程序. 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换-关联势由局域密度近似(LDA)进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法.

计算中平面波截断能量  $E_{cut} = 300.0$  eV, 迭代过程中的收敛精度为  $2 \times 10^{-6}$  eV, 作用在每个原子上的力不大于 0.05 eV/Å, 内应力不大于 0.1 GPa, 布里渊区的  $K$  空间特殊点选取为  $4 \times 4 \times 2$ , 快速傅里叶变换为  $36 \times 36 \times 54$ . 能量计算都在倒易空间中进行, 为了得到稳定精确的计算结果, 先优化晶胞的结构, 得到晶胞参数后, 再优化其内坐标, 在此基础上再计算单点能. 其中, Zn 原子的  $3d^{10}$  和  $4s^2$  轨道, O 原子的  $2s^2$  和  $2p^4$  轨道以及 K 原子的  $4s^1$  轨道上的电子作为价电子参与了计算.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 理想 ZnO, K:ZnO 及 (K+H):ZnO 电子结构

理想 ZnO 的能带结构和电子态密度(图 2(a) 和图 3(a))显示, 其上价带由 Zn3d 和 O2p 两部分组成, 但两者重叠较小, 价带顶主要是 O2p 电子, 导带部分主要是由 Zn4s 态组成, 此结果与前人的工作相似<sup>[8]</sup>, 这里不再赘述. 由于关心的是靠近费米能级的电子分布情况, 为清楚起见, 图中只绘出位于 -6—7 eV 部分(同样, 图 2(b) (c) 以及图 3(b) (f) 也只绘出相同区间的部分). 计算带隙约为  $E_g = 0.73$  eV, 比文献报道<sup>[9-11]</sup>的 0.9 eV 略低, 但基态密度泛函的计算结果普遍偏小, 一般在实验值 3.37 eV 的 20%—30% 内<sup>[12, 13]</sup>.

与理想 ZnO 比较发现, K:ZnO(图 2(b) 和图 3(b))的价带顶能级明显展宽, 局域性减弱, 这是掺杂剂 K 引入的结果, 也即展宽的能级是杂质受主能

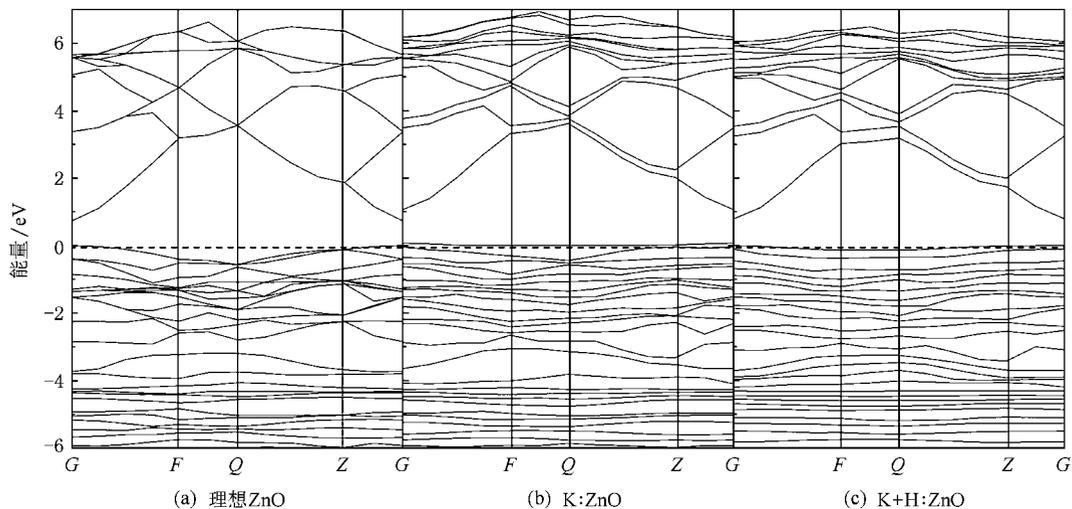


图 2 理想 ZnO (a), K ZnO (b) (K+H) ZnO (c) 能带结构图

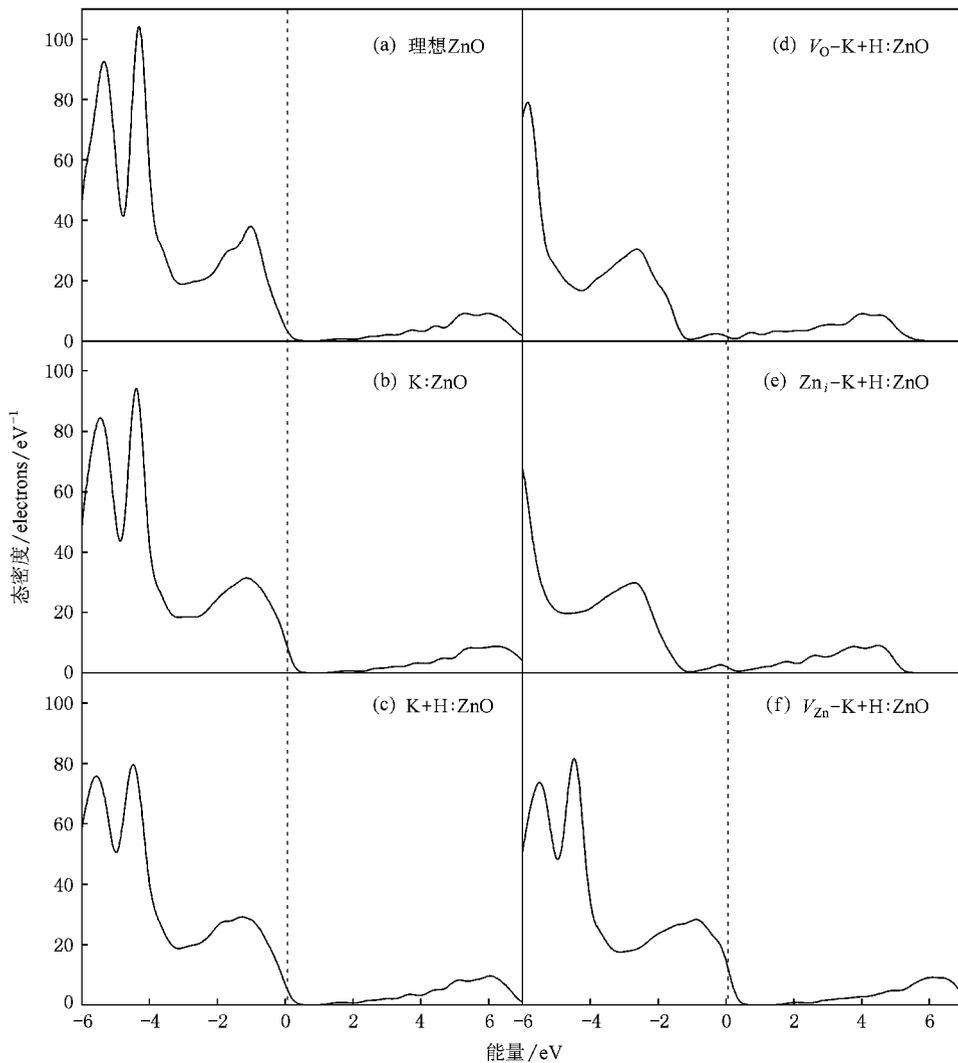


图 3 理想 ZnO (a), K ZnO (b) (K+H) ZnO (c) 和  $V_O$ -K+H:ZnO (d),  $Zn_i$ -K+H:ZnO (e),  $V_{Zn}$ -K+H:ZnO (f) 晶体的态密度分布图

级降低了离化能,有利于材料向 p 型导电方向发展.但同时看到,施主、受主能级都向高能方向移动,导致总能增高,系统稳定性变差,不利于提高 K 固溶度.这是因为 K 离子半径比被替代 Zn 离子半径(74 pm)大得多,晶格弛豫时,晶胞体积不变,为使系统能量最小化,必然使次近邻 O—Zn 键长缩短,增大了离子间的排斥作用,系统能量提高.

氢(H)作为非故意掺杂(unintentionally doping)杂质常常会出现在 ZnO 的多种制备技术过程中,比如

表 1 几种晶体系统总能比较

| 晶体              | 理想 ZnO | K ZnO    | (K + H) ZnO   | (K + H) ZnO        | (K + H) ZnO         | (K + H) ZnO           |
|-----------------|--------|----------|---------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 缺陷              | -      | $K_{Zn}$ | $K_{Zn}, H_i$ | $K_{Zn}, H_i, V_o$ | $K_{Zn}, H_i, Zn_i$ | $K_{Zn}, H_i, V_{Zn}$ |
| 系统总能/ $10^4$ eV | -3.440 | -3.346   | -3.348        | -3.304             | -3.519              | -3.176                |

由图 3(a)–(c)知,掺杂 ZnO 普遍比未掺 ZnO 的价带顶展宽情况好,非局域态特征明显,具体为理想  $ZnO < K ZnO < (K + H) ZnO$ . 空穴分布逐渐向高能方向转移,有利于材料向 p 型导电方向转化. H 的迁移势阱只有  $\sim 0.5 eV$ <sup>[16]</sup>,即使在低温下活性也很强,与近邻 O 原子之间存在强烈的吸引势,根据 Chris 的观点<sup>[14]</sup>,它位于两 O 原子的中央,形成了状如 O—H<sub>i</sub>—O 的稳定结构, H1s 与周围 O2s 态电子的强烈吸引势,使 K 的 s 态与 O 的 p 态轨道杂化增强,轨道重叠加剧,克服了受主间的排斥势,引起带隙中杂质能级的变化,有效地增强了各个原子上的非局域化载流子,有利于提高掺杂浓度. 因此 H 在这里起到了激活受主的作用,这相当于在施主-受主共掺机理中施主所起的作用. 事实上,经过大量的研究发现,单独氢在 ZnO 中就是浅施主<sup>[14,16]</sup>. 这样,尽管氢在掺 K ZnO 制备过程中不是故意掺入的,但在客观上却起到了有利于 p 型导电的积极作用,这与 Lee<sup>[4]</sup>得到的研究结果相似.

### 3.2. 含有施主点缺陷 $V_o, Zn_i$ 的 (K + H) ZnO 电子结构

由于  $V_o$  或  $Zn_i$  等施主点缺陷的存在,使本征 ZnO 晶体呈 n 型导电, p 型掺杂很困难,从含有这两种点缺陷的 (K + H) ZnO 能态密度图(图 3(d)和(e))可见,  $V_o$  或  $Zn_i$  的存在使 (K + H) ZnO 的上价带展宽,下价带变窄,相应的各能带向低能方向偏移,费米能级入导带,在导带底附近( $-1 eV$ 左右)都出现施主电子分布,文献报道<sup>[12,17]</sup>,  $Zn_i$  在导带底

溅射、蒸发、水热法以及金属有机物化学气相沉积(MOCVD). 由于 H 的半径较小,在晶格中多是以填隙杂质存在,其存在形态共有几种可能:  $H^+$ ,  $H_2$ ,  $H^0$  以及  $H^-$  等. 通过计算,这几种粒子中  $H^+$  的形成能在整个费米能级中都是最低的<sup>[14,15]</sup>,所以 ZnO 中的氢可以写成  $H_i^+$ . 比较发现, H 的存在对其价带和导带能级确实有影响,尤其是导带向低能方向移动,禁带宽度减小,系统能量降低,这可从表 1 中的系统总能降低得到证实.

大约 0.15 eV 处存在着由 +1 价到 +2 价的能级转变,  $V_o$  在导带底 0.61 eV 处存在 0/+2 价的直接跃迁,它们起浅施主作用,从而断定图中的浅施主能级应该是  $V_o$  或  $Zn_i$  所致.

另外,从表 1 中系统能量可以看出,含有  $Zn_i$  点缺陷的总能比理想 ZnO 晶体的都低,导带非局域化明显增强,电子出现比率提高,系统能量趋低,证明这种点缺陷在 ZnO 中的浓度应该很高. 而  $V_o$  却使晶体拥有最高能量,说明  $Zn_i$  比  $V_o$  更易形成,在 ZnO 中更稳定,这与 Zhang 等人<sup>[17]</sup>认为  $Zn_i$  是众多点缺陷中形成焓最低的结论相符合.

### 3.3. 含有受主点缺陷 $V_{Zn}$ 的 (K + H) ZnO 电子结构

富氧状态下制备 p-ZnO 薄膜容易增加两种点缺陷浓度,锌空位( $V_{Zn}$ )与氧填隙( $O_i$ ),同时抑制  $V_o$  或  $Zn_i$  的形成. 而由于 O 离子半径较大,其  $O_i$  形成能较高,所以本文着重研究含有  $V_{Zn}$  的 (K + H) ZnO 电子结构情况,也更具实际指导意义.

观察图 3(f)发现,当  $V_{Zn}$  存在于晶体时,其上价带和导带都向高能方向移动,导带移动幅度更大,禁带宽度增大. 另外,在价带顶高于费米能级大约 0—0.5 eV 处新出现了大量电荷分布,由于与图 3(c)晶体不同的只是含有  $V_{Zn}$ ,所以我们可以推断此浅受主能级是由  $V_{Zn}$  引起的. 尽管  $V_{Zn}$  的存在可能致使能带右移,系统总能略有提高,这是由于空位使 ZnO 晶格常数变小,体积缩小,离化原子间的内应力增加所致. 但从结果来看确实在掺 K 材料中引入了浅受主能级,同时有利于抑制施主缺陷的补偿作用,有望

进一步向材料的 p 型导电方向推进。

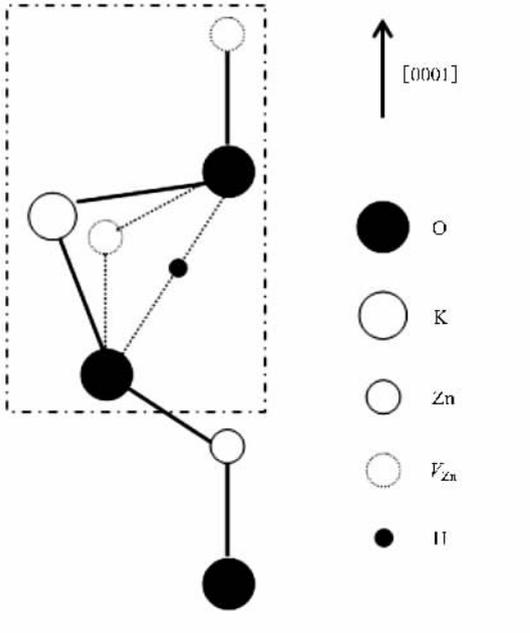


图4  $K_{Zn}-O-H_i-O-V_{Zn}$ 结构示意图

### 3.4. 导电机理探讨

从以上的分析可知,理想 ZnO 晶体掺入 K 杂质后,尽管在价带顶附近出现受主能级,但系统总能升高,稳定性变差。而 H 的加入使能带总体向低能方向移动,降低了系统能量。对于 K-H 共掺入含有本征施主点缺陷 ( $V_o$ ,  $Zn_i$ ) 的 ZnO 晶体,  $V_o$  和  $Zn_i$  尽管作用机理不同(其中,  $V_o$  对  $H_i$  价电子影响强烈,而  $Zn_i$  对  $K_{Zn}$  的价电子影响强烈,有关此内容我们将另

文叙述),但它们都是正电中心,在导带底都会引入一浅施主能级,补偿受主杂质,对掺 K:ZnO 的 p 型转变起着不受欢迎的消极作用。富氧条件下引入的  $V_{Zn}$  是负电中心,在晶体中起受主作用,有利于材料向 p 型方向转化。

由此,本文提出,实验室在富氧状态下制备的掺 K:ZnO 薄膜之所以会呈 p 型导电,可能是体内形成了一种受主结构,形如  $K_{Zn}-O-H_i-O-V_{Zn}$ ,示意图如图 4 所示(图中 K 替位  $Zn$  会引起 K—O 键长变长,偏离原来  $Zn$  的晶格位置),此结构在价带顶附近大约 0.5 eV 处,从而可以使材料转化为 p 型。

## 4. 结 论

本文利用第一性原理对 K:ZnO 晶体及含有  $H_i$ ,  $V_o$ ,  $Zn_i$  及  $V_{Zn}$  缺陷的晶体电子结构进行了研究,主要得到以下结论:1) 掺 K:ZnO 晶体在价带顶附近出现受主能级,但系统总能偏高,不利于实现 K:ZnO 的 p 型导电;2) H 的非故意掺入提高了系统稳定性,有利于材料的 p 型转变;3)  $V_o$  或  $Zn_i$  在 (K+H):ZnO 晶体中引入浅施主能级,且含  $Zn_i$  的系统最稳定,而  $V_o$  却不太容易形成;4)  $V_{Zn}$  在晶体的价带顶高于费米能级大约 0.5eV 处引入浅受主能级,抑制了施主缺陷的补偿作用,进一步向材料的 p 型导电方向推进;5) 最后,提出了形如  $K_{Zn}-O-H_i-O-V_{Zn}$  的受主结构,此结构在价带顶附近大约 0.5 eV 处引入浅受主能级,可能是掺 K 的 ZnO 材料呈现 p 型导电的原因。

[1] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301  
 [2] Marfaing Y, Lusson A 2005 *Superlattices Microsc.* **38** 385  
 [3] Li J, Wei S H, Li S S, Xia J B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 081201  
 [4] Lee E C, Chang K 2004 *J. Phys. Rev. B* **70** 115210  
 [5] Yan Y, Al-Jassim M M, Wei S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181912  
 [6] Wu J, Yang Y 2008 *Mater. Lett.* **62** 1899  
 [7] Pearton S J, Norton D P, Ip K, Heo Y W, Steiner T 2004 *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** 932  
 [8] Klingshim C, Priller H, Decker M, Bruckner J, Kalt H, Hauschild R, Zeller J, Waag A, Bakin A, Wehmann H, Thonke K, Sauer R, Kling R, Reuss F, Kirchner C 2005 *Adv. in Solid State Phys.* **45** 275

[9] Cohan A F, Ceder G, Morgen D, Van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019  
 [10] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈 琨、范广涵、章 勇 2008 物理学报 **57** 1054]  
 [11] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满溢、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝 文 2007 物理学报 **56** 5359]  
 [12] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203  
 [13] Zhang J K, Deng S H, Jin H, Liu Y L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5371 (in Chinese) [张金奎、邓胜华、金 慧、刘悦林 2007 物理学报 **56** 5371]  
 [14] Chris G, Van de W 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012

- [ 15 ] Cox S F J , Davis E A , King P J C , Gil J M , Alberto H V , Vilao R C , Piroto D J , Ayres de C N , Lichti R L 2001 *J. Phys. Condens. Mat.* **13** 9001
- [ 16 ] Wardle M G , Goss J P , Briddon P R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 205504
- [ 17 ] Zhang S B , Wei S H , Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205

## First principles investigation on conductivity mechanism of p-type K :ZnO \*

Yang Yin-Tang<sup>1)</sup> Wu Jun<sup>1)†</sup> Cai Yu-Rong<sup>2)</sup> Ding Rui-Xue<sup>1)</sup> Song Jiu-Xu<sup>1)</sup> Shi Li-Chun<sup>1)</sup>

1) *Key Laboratory of Ministry of Education for Wide Band Gap Semiconductor Materials and Devices , Xidian University , Xi 'an 710071 , China )*

2) *College of Materials and Textile , Zhejiang Sci-Tech University , Hangzhou 310018 , China )*

( Received 9 April 2008 ; revised manuscript received 6 May 2008 )

### Abstract

The electronic structures of potassium doped ZnO have been calculated by first principles plane wave-function pseudopotential approach based on density-functional theory and local density approximation. Properties of some defects were studied in order to explicate the conductivity mechanism of p-K :ZnO , including hydrogen interstitial (  $H_i$  ) , oxygen vacancy (  $V_O$  ) , zinc interstitial (  $Zn_i$  ) and zinc vacancy (  $V_{Zn}$  ). The calculated results revealed that : ( 1 ) K-doping introduced a shallow acceptor , besides increasing the system total energy simultaneously . ( 2 ) K-H :ZnO decreased the system energy and increased the system stability . ( 3 ) Although the formation of  $V_O$  was more difficult than that of  $Zn_i$  , both of them were electronegative centers and played a role in compensating for the acceptors . ( 4 )  $V_{Zn}$  produced a shallow acceptor approximately 0.5 eV above the maximum valence band , which was beneficial for p-type conductivity . Finally , it was proposed that the realization of p-type conductivity in K :ZnO may be due to the formation of a  $K_{Zn}$ -O- $H_i$ -O- $V_{Zn}$  complex .

**Keywords** : zinc oxide , p-type , first principles , electronic structure

**PACC** : 7115M , 7155G , 7125T

\* Project supported by the Chinese Defence Advance Research Program of Science and Technology , China ( Grant Nos. 51323040118 , 51308030201 ).

† E-mail : wujun1203@163.com