

In-N 共掺杂 ZnO 第一性原理计算*

陈 琨^{1)†} 范广涵^{1)‡} 章 勇¹⁾ 丁少锋¹⁾

(华南师范大学光电子材料与技术研究所 广州 510631)

(2007 年 9 月 6 日收到 2007 年 10 月 17 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法计算了纤锌矿 ZnO、N 掺杂和 In-N 共掺杂 ZnO 晶体的电子结构,分析了 N 掺杂和 In-N 共掺杂 ZnO 晶体的能带结构、电子态密度、差分电荷分布以及 H 原子对 In-N 共掺杂 ZnO 的影响.计算结果表明,N 掺杂 ZnO 在能隙中引入了深受主能级,载流子(空穴)局域于价带顶附近,而加入激活施主 In 的 In-N 共掺杂 ZnO,受主能级向低能方向移动,形成了浅受主能级.同时,受主能级带变宽、非局域化特征明显、提高了掺杂浓度和系统的稳定性.文章的结论与实验结果相符,从而为实验上,In 的掺入有助于实现 ZnO 的 p 型掺杂提供了理论支持.文中还指出 H 原子的存在会大大降低掺杂效率,对 p 型掺杂产生不利影响,应该在反应中尽量避免.

关键词:密度泛函理论(DFT),第一性原理,N 掺杂 ZnO,In-N 共掺杂 ZnO

PACC:7000,7115A,7115M,7115H

1. 引 言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带氧化物半导体材料,室温下禁带宽度($E_g = 3.2 \text{ eV}^{[1]}$),与 GaN 等其他光电子材料相比,具有低介电常量、大光电耦合率、高的化学稳定性以及优良的压电、光电特性.并且 ZnO 的激子结合能高达 60 meV,是一种在紫外^[2]和蓝光^[3]发射方面很有发展前景的新型光电子材料.在太阳能电池^[4]、液晶显示器^[5]、气体传感器^[6]、紫外半导体激光器^[7]以及透明导电薄膜^[8-16]等方面具有广泛的应用前景.此外,ZnO 薄膜的外延生长温度很低,有利于降低设备成本,提高成膜质量和易于掺杂.ZnO 薄膜的性能随着掺杂组分和制备条件的不同而表现出很大的差异.通常在 ZnO 薄膜的形成过程中,会产生 O 空位和 Zn 间隙原子,这些本征缺陷使得 ZnO 天然呈现 n 型导电性,所以 n 型掺杂较容易实现.也由于以上原因使得 p 型 ZnO 材料生长困难,得到的 p 型 ZnO 稳定性不理想,这制约了该材料的光电应用^[17-20].然而在所有

的受主掺杂中,N 是最适合的掺杂物.由于 N 与 O 的离子半径最接近,使得 N 更容易替代 O 的位置.但由于 N 的活性较差,与 Zn 难于成键,并且 N 与 N 间的排斥作用较强,导致无法实现较高浓度的掺杂.理论计算预测,通过与 III 族元素共掺杂可以进一步提高 N 的固溶度,因此 N 掺杂和 IV-III 族元素共掺杂已成为目前获得 p 型掺杂的主要途径.共掺杂理论首先是由 Yamamoto 等人^[21,22]在研究宽禁带“单极性”半导体材料时提出的,他们利用 ESOCs 软件代码采用局域密度近似(LDA)模拟了各种“单极性”材料的掺杂问题,他们的理论模拟结果好多都被实验所证实.并且通过 In-N 共掺杂方法,在实验上已经合成了稳定的、可以实验再现的 p 型 ZnO 薄膜^[23].然而对于 In-N 共掺杂 ZnO 晶体的理论计算和分析却少有报道.本文利用第一性原理赝势方法,计算了 N 掺杂与 In-N 共掺杂 ZnO 晶体的电子结构以及 H 原子对 In-N 共掺杂 ZnO 的影响,并对其进行了细致的分析.通过计算和分析所得出的结论与实验结果相符,从而解释了实验上 In 的掺入有助于实现 ZnO 的 p 型掺杂.

* 国家自然科学基金(批准号:50602018),广东省自然科学基金(批准号:06025083),广东省科技攻关计划(批准号:2006A10802001),广州市科技攻关重大项目(批准号:2005Z1-D0071)资助的课题.

† E-mail: chk0521@163.com

‡ E-mail: gfan@scnu.edu.cn

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,属于 $P63/m_c$ 空间群,对称性为 $C6V-4$,晶格常数 $a = b = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 其中 c/a 为 1.602,较理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小. c 轴

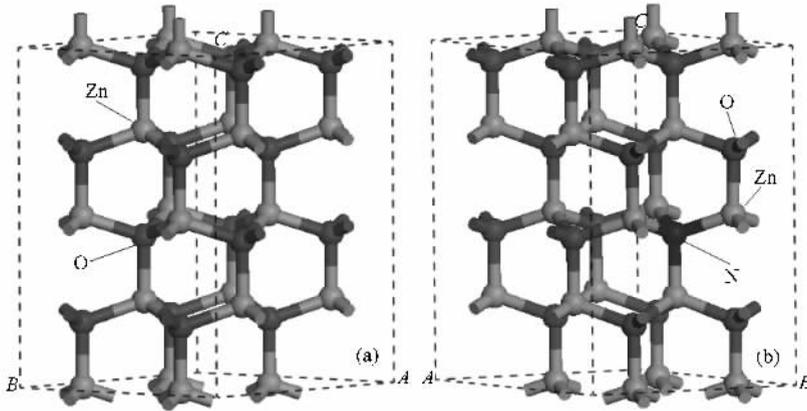


图 1 沿晶胞 a, b, c 基矢量方向扩展两个单位后得到 $\text{ZnO}(2 \times 2 \times 2)$ 超晶胞 (a) ZnO 超晶胞 (b) $\text{N}_{0.0625}\text{ZnO}_{0.9375}$ 超晶胞

2.2. 计算方法

文中所有的计算工作,都是由 MS 软件中的 Castep 软件包完成的. Castep^[24] 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序:利用平面波赝势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数用平面波基矢组展开,电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[24,25]. 计算中电子与电子间相互作用中的交换相关效应通过广义梯度近似(GGA)的 PBE 计算方案来处理,电子波函数通过一平面波基矢组扩展,为尽量减少平面波基矢个数,本文采用了超软赝势(ultrasoft pseudopotentials, U_{sp})^[26] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势,并选取 H, O, N, Zn, In 各原子的价电子组态分别为 $\text{H}-1s^1$, $\text{O}-2s^2 2p^4$, $\text{N}-2s^2 2p^3$, $\text{Zn}-3d^{10} 4s^2$, $\text{In}-4d^{10} 5s^2 5p^1$. 我们先计算了本征 ZnO 与 N 掺杂 ZnO 在 Γ 点处晶格常数、自由能、带隙、上价带宽度随平面波截断能量增加的变化关系,如表 1 所示. 在表 1 中所出现的自由能为 Helmholtz 自由能

方向的 Zn-O 键长为 0.1992 nm ,其他方向为 0.1973 nm ,其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成. 笔者计算所用的超晶胞结构如图 1 所示. 从图中可以看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥,它的棱长小于底面边长,中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长. 因此晶体中 O^{2-} 配位多面体为 Zn-O_4 四面体, Zn^{2+} 配位情况与 O 的相似.

(F) 如(1)式所示,其中 E 为系统的内在能量,它表示在体积和温度不变的情况下构成系统所需要的能量, E 直接反映了原子之间相互结合作用的强弱. T 为周围环境的绝对温度. S 为系统的熵. Helmholtz 自由能反映在 T 温度下构成系统所需要能量. 因为第一性原理计算通常是指 0 K 下的电子结构,所以此时的 Helmholtz 自由能就等于 E ,即 0 K 下构成系统所需要的能量. 从表 1 可以看出当截断能从 380 eV 增加到 400 eV 时体系

$$F = E - TS \quad (1)$$

的各项指标浮动很小趋于稳定,达到收敛性要求. 因此下面所进行的计算在倒易的 k 空间中,取平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 380 \text{ eV}$,迭代过程中的收敛精度为 $2 \times 10^{-5} \text{ eV/原子}$,即作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV/nm ,内应力不大于 0.1 GPa ,布里渊区的积分计算采用 $8 \times 8 \times 6$ Monkhorst-Park 特殊 K 点对全 Brillouin 区求和. 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,笔者先优化晶胞的结构,得到晶胞参数后,再优化其内坐标,在此基础上计算电子特性.

表 1 N 掺杂 ZnO 与本征 ZnO 在 Γ 点处晶格常数、自由能、带宽、上价带宽度随平面波截断能量增加的变化关系

E_{cut}/eV			340	360	380	400
晶格常数/nm	N 掺杂 ZnO	a	0.3265	0.3263	0.3250	0.3251
		c	0.5292	0.5279	0.5275	0.5274
	ZnO	a	0.3274	0.3269	0.3258	0.3257
		c	0.5271	0.5261	0.5260	0.5258
自由能/eV	N 掺杂 ZnO	—	-34323.886	-34324.449	-34324.532	-34324.562
	ZnO	—	-17246.178	-17246.457	-17246.525	-17246.530
禁带宽度/eV	N 掺杂 ZnO	—	0.7935	0.7967	0.8007	0.8102
	ZnO	—	0.954	0.965	0.966	0.970
上价带宽度	N 掺杂 ZnO	—	6.247	6.271	6.300	6.306
	ZnO	—	5.746	5.775	5.803	5.804

3. 结果与讨论

3.1. ZnO 体相计算结果与讨论

为获得 ZnO 基态的晶格属性,确定晶格常数 a 和 c ,我们利用实验晶格参数对 ZnO 超原胞进行了几何结构优化.按照超原胞能量与体积关系的最小化原理得超原胞的晶格结构参数如表 2 所示.由表 2 可以看出经优化后得到的体积 V_0 与实验值偏差约为 1.6%, c/a 值为 1.614 与实验值 1.602 符合得很好.经过计算我们得到 ZnO 的形成能为 3.63 eV 与实验值 3.6 eV^[27]很接近.几何结构优化后计算了理想 ZnO 晶体的能带结构、总体态密度和分波态密度,计算结果如图 2—图 4 所示.从图 2 中可以看出,ZnO 的价带基本上可以分为两个区域,即 -6.0—-4.0 eV 的下价带,-4.0—0 eV 的上价带区.从图 3 和图 4 中可以看出,ZnO 上价带区主要是由 O2p 态形成的;而下价带区则主要是 Zn3d 态贡献的;对于由 O2s 态贡献的在 -18 eV 处的价带部分,由于与其他两个价带之间的相互作用较弱,将不做讨论.对于导带部分,其主要来源于 Zn4s 态的贡献,且电子具有明显的从 Zn4s 态到 O2p 态的跃迁过程,引起氧位置处的局域态密度的引力中心向低能级方向移动,表明理想 ZnO 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属氧化物半导体材料.尽管采用了 GGA 近似,但计算的带隙值($E_g = 0.96$ eV)仍然偏低,这主要是由于广义梯度近似(GGA)与局域密度近似(LDA)都存在 E_g 计算值偏低的普遍性问题,对 ZnO 晶体而言主要是计算中过高地估计了 Zn3d 的能量,

造成 Zn3d 与 O2p 相互作用的增大,结果使价带带宽增大,带隙偏低.但这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析,尤其是对于 Γ 点处的能带结构与以前的理论和实验值完全符合^[28].从计算的能带图 2 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 Γ 点处.对于来源于 Zn3d 态的下价带部分能级变化非常缓慢,而 O2p 贡献的上价带部分相对于导带却比较平滑,因此价带空穴具有大的有效质量.

表 2 ZnO 晶格常数

	计算值	实验值
a/nm	0.3258	0.3249
c/nm	0.5260	0.5206
c/a	1.614	1.602
V_0/nm^3	0.048368	0.047592

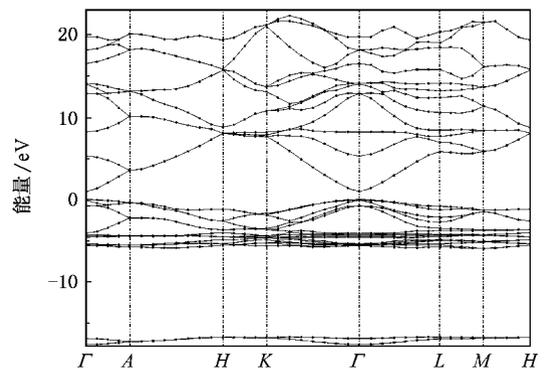


图 2 纤锌矿 ZnO 能带结构图

3.2. N 掺杂 ZnO 计算结果与讨论

3.2.1. $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 晶格常数变化

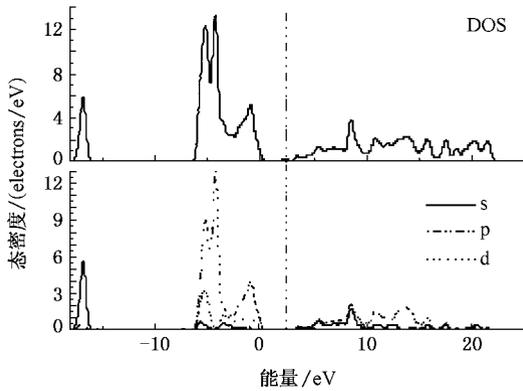


图3 ZnO 总态密度图和分波态密度图

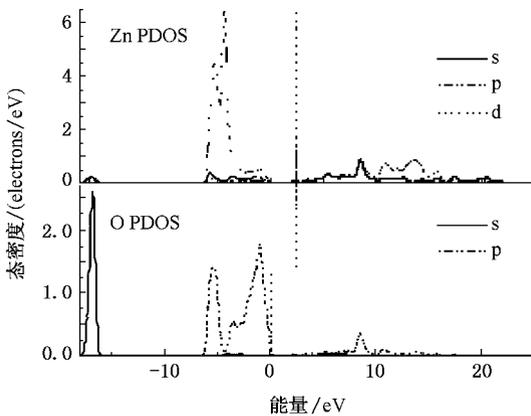


图4 Zn 和 O 分波态密度图

表3 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 晶格常数

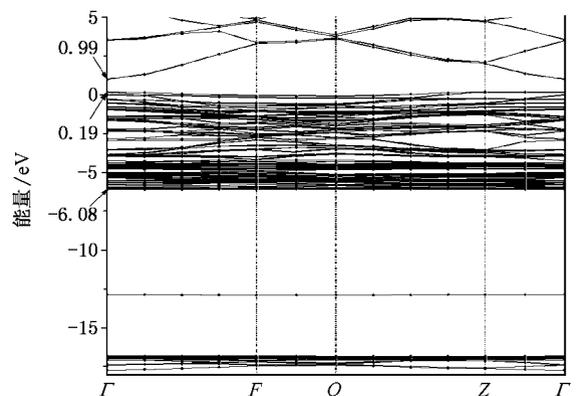
	ZnO	$N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$
a/nm	0.3271	0.3250
c/nm	0.5265	0.5275
V_0/nm^3	0.048657	0.048574

通过计算,我们得到 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的晶格常数如表3所示,与实验值相差不大,从表3可以看出氮的掺入基本没有改变 ZnO 的晶格结构.一般说来 GGA 在计算晶格常数时所得结果会略微偏大,不如 LDA 的精确,但 GGA 作为对 LDA 近似的一种改进,其在总能、电离能、电子亲和力等方面要优于 LDA 近似^[29].由于 O^{2-} 的离子半径为 0.132 nm, O 的共价半径为 0.073 nm, N^{3-} 的离子半径为 0.146 nm, N 的共价半径为 0.075 nm. 由后面的集居分析我们可以得出 N 与 Zn 之间化学键的共价成分大于 O 与 Zn 之间化学键的共价成分,所以 N 以代位原子的形式掺入时超胞体积反而有所减小,与实验^[30]结果相符.但由于 N, O 的离子半径和共价半径相差不大所

以超胞体积变化很小.

3.2.2. $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的能带与态密度

$N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的能带图如图5所示.通过和 ZnO 体相的能带图对比我们可以发现 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的能带图中在 -12.8 eV 处出现了一条很细的能带.从图 6(a)可以看出这条很细的强局域带主要来自 N 的 2s 态.通过对比可以看出由于 N 的掺入使得带隙 ($E_g = 0.8$ eV) 略为减小.因为在固体中, DFT 对多粒子体系的激发态,特别是半导体和绝缘体带隙,一般比实验数值小 30%—50%,甚至更多,所以对于本征与掺杂的体系 E_g 的理论计算值,都要小于相应的实验值.但对其变化趋势而言,在针对同一个计算体系,计算环境相同的情况下,变化的只是 O, N 的含量比,这时使用 DFT 方法计算出来的 E_g 值之间是具有可比性的.从图6可以看出 -18—-16.5 eV 附近的峰值主要来源于 $O2s$ 态电子, -7—-4.5 eV 附近的峰值主要来源于 Zn3d 态, O 和 N 的 2p 态电子, -3—-1 eV 附近的峰值主要来自 $O2p$ 态电子.由图 6(a)(b)(c) 可看出在费米能级附近的峰值主要是由 $N2p$ 态和 N 次邻近 $O2p$ 态杂化所形成.掺入杂质后,邻近的 Zn 原子态密度变得弥散,向高能方向展开.并且可以看出由于 N 的掺入使得费米能级进入价带形成简并态,对费米能级以上,价带顶以下的态密度进行积分,得到积分密度为 1.507,对整个价带进行积分,得到总态密度积分 288.577. N 元素掺杂的氧化锌在价带顶附近出现了多余的载流子-空穴,这是由于杂质能级中空穴之间的相互排斥效应而使载流子局域于价带顶附近,在费米能级 E_F 附近引入了一窄的深受主能级,能级带宽来源于 N 元素轨道间的重叠.对于导带部分,其主要来源于 Zn4s 态的贡献.

图5 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 能带结构图

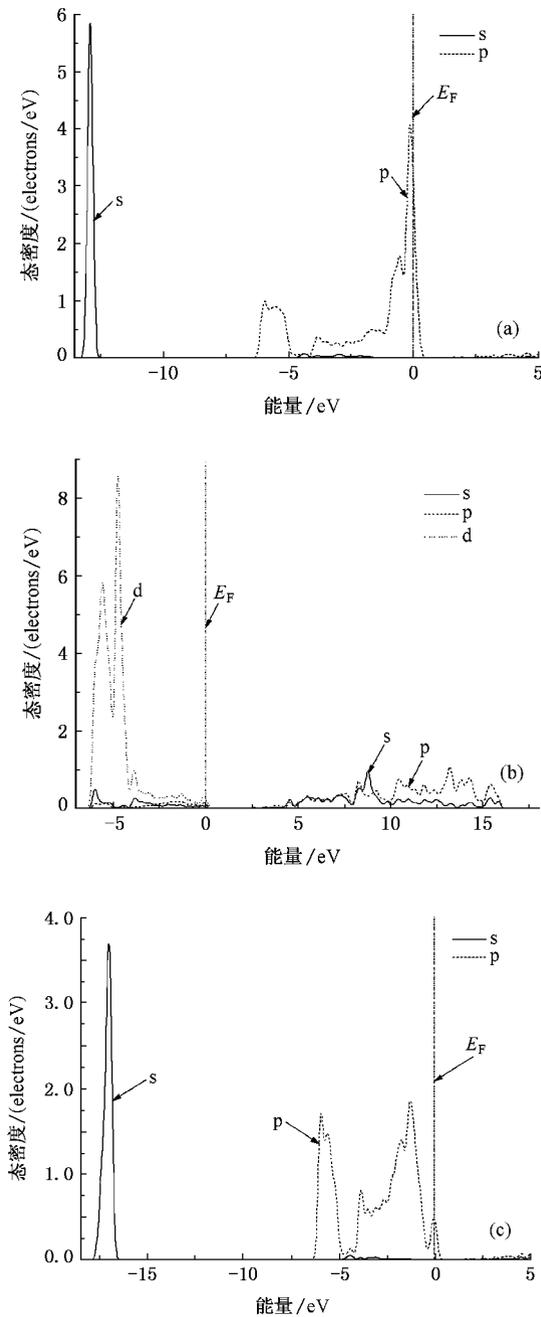


图 6 (a) N 分波态密度 (b) N 最邻近 Zn 分波态密度 (c) N 次邻近 O 分波态密度

3.3. In-N 共掺杂 ZnO 计算结果与讨论

3.3.1. In-N 共掺杂 ZnO 的能带与态密度

这里,我们假设 In-N 共掺杂时主要形成 In-2N 对或者 In-3N 对,这种结构是理论预测形成 ZnOp 型共掺杂的基本条件^[9].对于 In-2N 对,一个 N 原子占据 In 原子的最邻近位置,另一个 N 原子占据 In 原子的次邻近位置.对于 In-3N 对,两个 N 原子占据 In

原子的最邻近位置,第三个 N 原子占据 In 原子的次邻近位置,如图 7 所示.通过计算我们得到这两种结构反映的情况、系统稳定性和变化趋势相似,只是在数值大小上稍有区别.所以我们下面的讨论都只在 In-2N 对的基础上进行. In-2N 对 ZnO 能带结构图如图 8 所示.通过和 N 掺杂 ZnO 的能带图 5 对比我们可以发现 In-2N 对 ZnO 的能带图中在 -12—-15 eV 附近出现了一条能带.从图 9(a)(c)可以看出这条能带主要由 N 的 2s 态和 In 的 3d 态强烈杂化所形成.复合体中受主 N 原子的 2p 态与激活施主 In 的 3d 态之间强烈的相互吸引势克服了受主之间排斥势的影响,引起带隙中杂质能级的变化,降低了受主能级,提高了施主能级.通过对比可以得到由于 In 的掺入使得带隙 ($E_g = 0.66$ eV)比只掺入 N 时有所减小,但上价带有所展宽.从图 9(b)也可以看到掺杂了激活施主 In 元素后,其 N 原子的杂质能级带有所展宽,且在费米能级 E_F 处的态密度明显降低,表 4 给出了计算得到的 In-2N 共掺杂与 N 掺杂情况下 N 原子在 E_F 处的分波态密度占总体态密度的比率.从分波态密度图中还可以看出,与只掺 N 的情况相比较而言,N 原子的 p 态和 N 原子邻近的 Zn 原子的 d 态之间的轨道杂化增强,轨道重叠加剧,相互排斥效应减弱,有效地增强了各个原子上的非局域化载流子,提高了掺杂浓度.因此激活施主对受主掺杂态非局域化,以及在 p 型掺杂半导体中离子电荷分配的稳定性方面,起着非常重要的作用.激活施主不是 p 型材料的有效复合中心,而是对受主掺杂起激活效应,可有效地提高受主掺杂浓度和系统的稳定性.以上的结论与实验中通过 In-N 共掺杂方法实现 p 型 ZnO 所观察到的 N 掺杂浓度的提高、低的激活能、载流子(空穴)浓度的提高和室温下较强的稳定性等结果相符^[31-35],从而为实验上,In 的掺入有助于实现 ZnO 的 p 型掺杂提供了理论支持.

表 4 掺杂情况下 E_F 处分波态密度占总体态密度的比率

	$N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$	In-2N 共掺杂 ZnO
比率/%	31.5	18.9

3.3.2. 差分电荷密度分布及电荷集居分析

通过差分电荷密度分布图和电子集居数的分析可以了解固体单胞中原子间的成键情况、电荷分布、转移和化学性质.我们计算了未掺杂和掺杂情况下的差分电荷密度分布和电荷集居分布.图 10(a),(b)和(c)示出 ZnO, $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 和 In-2N 共掺杂

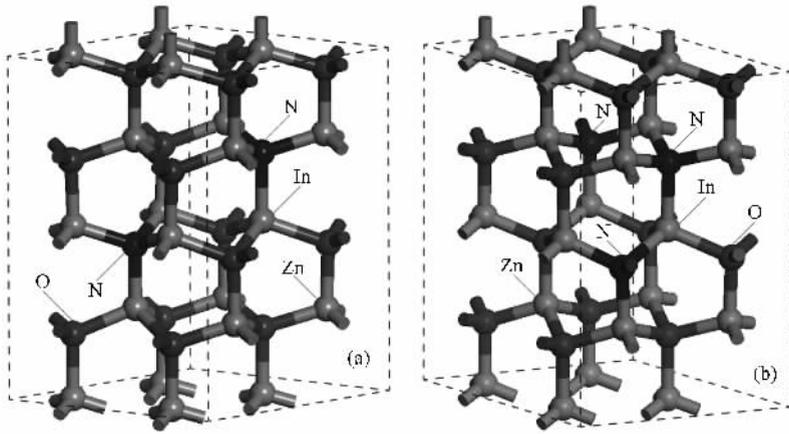


图 7 (a) In-2N 对 ZnO 超原胞 (b) In-3N 对 ZnO 超原胞

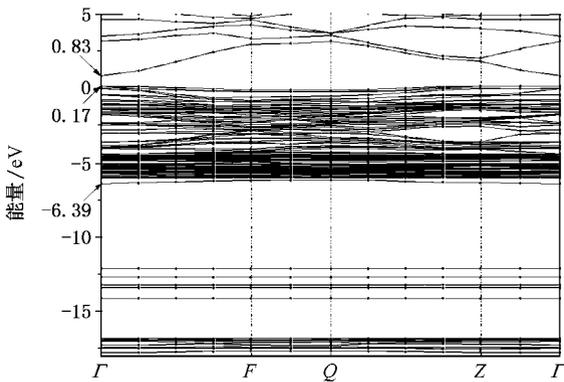


图 8 In-2N 对 ZnO 能带结构图

ZnO 的差分电荷密度分布. 由图可见, 在未掺杂和掺杂情况下, 其原子间的成键性质差异很大, 原子间的相互作用也存在不同, 体系中电荷发生重新分配. 对未掺杂的 ZnO 而言, 锌和氧之间形成包含离子键成分的共价键, 原子周围的电子云显示具有方向性的共价键特征. 而对 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 体系而言, 电荷分布发生了很大的变化, 图中清楚地反映了掺杂原子与其近邻原子之间存在相互作用的电荷分布特征: 当 N 原子置换 O 原子后, N 原子与周围原子之间的相互作用减弱, 相邻的 N—Zn 与 Zn—O 键有断裂的趋势, 释放出电子, 在杂质周围形成空穴, 大量空穴之间的相互排斥效应将使载流子在能隙中形成一窄深的受主能级. 从电荷集居重叠数可以看出, N 原子与周围的 Zn 原子形成包含弱离子键成分的共价键, 并且平行于 c 轴方向的离子键成分比垂直于 c 轴方向的弱, 这是由于 N 的电负性比 O 的电负性弱. 而 Zn 原子与 O 原子之间键长比未掺杂时有所增加, 沿 c 轴方向集居数变化不大, 与 c 轴垂直方向集居数减

小, 成键的共价性减弱, 这与我们前面的讨论一致. 当用 In 取代 N 原子近邻的 Zn 原子后, N 原子与近邻原子之间的电荷关联加强, 电荷分布表现出明显的方向性, 电荷从激活施主 In 向 N 原子转移, 造成激活施主近邻的 N 原子原子核对电子的束缚减小, 电子云向激活施主方向偏聚, 键合能力增强, 而且杂质周围近邻的 O 原子也向低能方向偏聚. 激活施主 In 电荷分布显示出类极化键的特征, 电子云变化明显. In 与周围近邻原子形成较强的键合态, 具有增强 In 在晶体中的结合强度的作用, 与上面态密度的分析结果相一致.

4. H 原子对 p 型掺杂 ZnO 的影响

最后我们计算了 H 原子与 N 原子结合的情况, 如图 11 所示, H 原子的出现使得 N 上未配对的单电子得以配对. 由于这种原因, 体系中的空穴和能隙中因空穴而形成的受主能级消失, 杂质的 p 型效应消失, 再加上激活施主 In 的影响和本征缺陷使得费米能级进入导带, 体系呈现为 n 型, 这些可以从图 12 中清楚地看出.

我们还计算了 ZnO, N 掺杂 ZnO, In-2N 对 ZnO 和 H 存在 In-2N 对 ZnO 的结合能如表 6 所示. 通过表 5 我们可以看出 N 掺杂 ZnO 的结合能低于 ZnO, 从而 N 掺杂 ZnO 的稳定性不如 ZnO, 这是由于强烈的受主-受主排斥作用增加了系统的能量, 使得 N 受主局域化特征更加明显, 从而降低了 N 掺杂的固溶度, 导致 N 原子不稳定, 掺杂浓度低, 电阻率高, 重复性差. 随着激活施主 In 的掺入, 体系的结合能有所升高, 稳定性增强, 有利于 p 型掺杂的实现, 这与

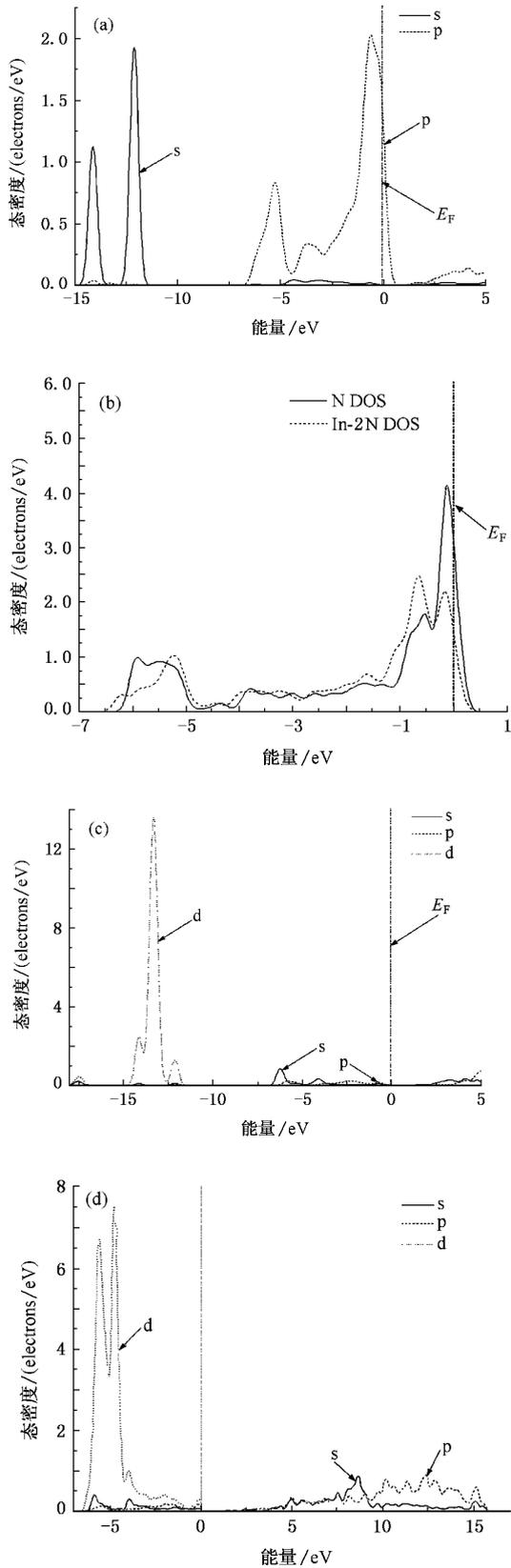


图9 (a) In 邻近 N 分波态密度 (b) In-2N 共掺杂与 N 掺杂情况下 N 的总态密度 (c) In 分波态密度 (d) Zn 分波态密度

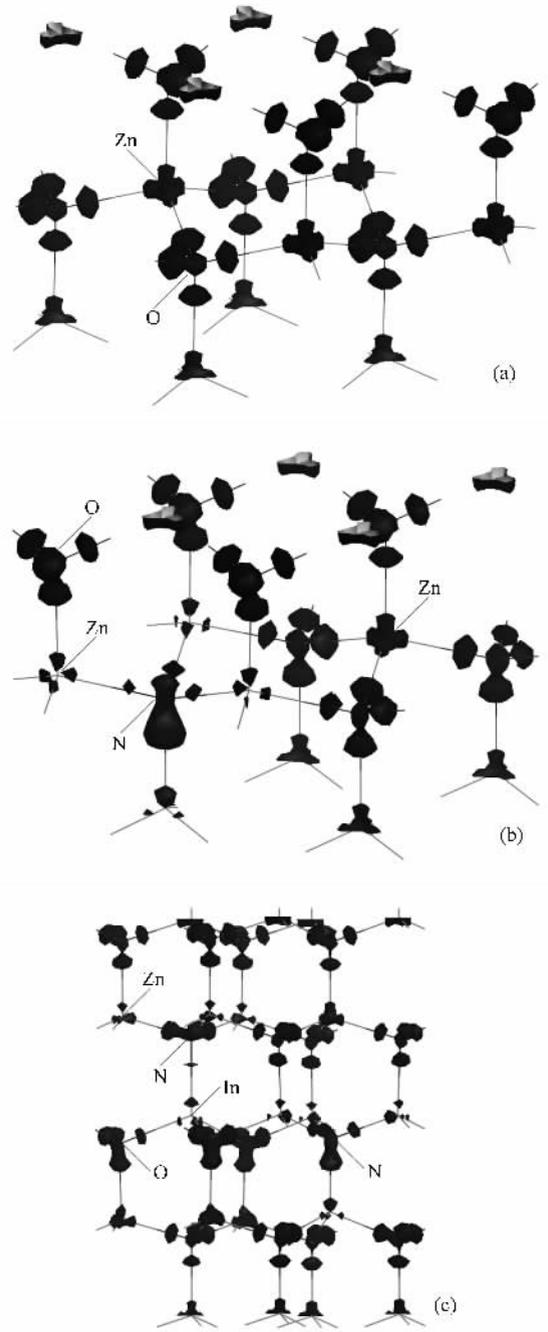


图10 (a) ZnO 差分电荷密度 (b) $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 差分电荷密度 (c) In-2N 对 ZnO 差分电荷密度

我们前面的讨论一致。但是 H 存在 In-2N 对 ZnO 体系比没有 H 时的结合能更高、稳定性更强,所以在生长 p 型 ZnO 时,因为常用 NH_3 作为 N 源,如果生长温度过低就会产生大量的 H 原子,由于 N 的强电负性这些 H 原子会与其结合,使得 N 的施主效应失效^[36-38] 材料的掺杂效率降低。以上结论解释并证实了在实验^[39]中当生长温度低于 $360^{\circ}C$ 时,共掺杂 ZnO 薄膜的 p 型性质消失呈现出 n 型。因此我们应

该在反应中控制好生长温度,尽量避免这种情况的产生.

表 5 集居重叠数与键长

键	Zn-O	Zn-O	N-Zn	N-Zn	Zn-O	Zn-O
	(垂直于 c 轴)	(平行于 c 轴)	(垂直于 c 轴)	(平行于 c 轴)	(N 掺杂) (垂直于 c 轴)	(N 掺杂) (平行于 c 轴)
布居	0.40	0.44	0.60	0.67	0.37	0.43
键长/nm	0.1990	0.1994	0.1944	0.1934	0.2014	0.2006

键	N-In	O-In
	(平行于 c 轴)	(垂直于 c 轴)
布居	0.67	0.37
键长/nm	0.2092	0.2122

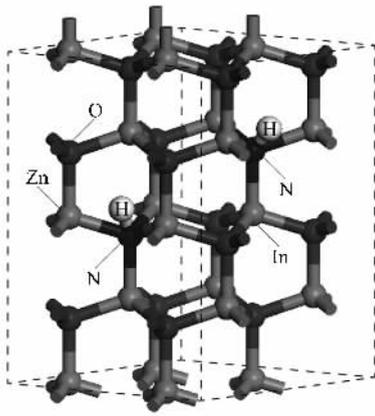


图 11 H 存在 In-2N 对 ZnO 超胞

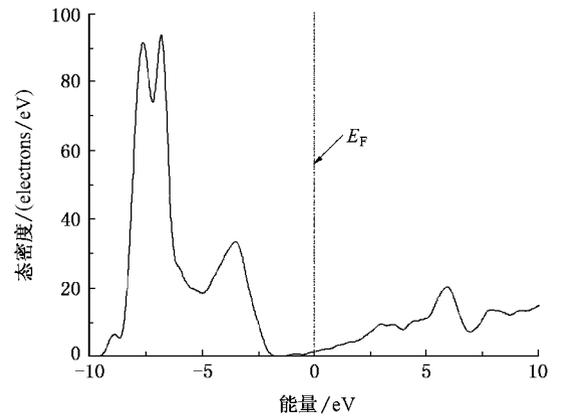


图 12 H 存在 In-2N 对 ZnO 总态密度

表 6 结合能

	ZnO	N 掺杂 ZnO	In-2N 对 ZnO	H 存在 In-2N 对 ZnO
结合能/eV	191.954	187.276	189.419	196.515

5. 结 论

本文采用了密度泛函理论 GGA 的超软赝势能带计算方法,研究了纤锌矿 ZnO ,N 掺杂 ZnO ,In-2N 对 ZnO 和 H 存在 In-2N 对 ZnO 的电子结构.分析了 N 掺杂 ZnO 与 In-2N 对 ZnO 晶体的能带结构、电子态密度、差分电荷分布以及 H 原子对 p 型掺杂 ZnO 的影响.经过计算和分析表明 N 是比较理想的 ZnOp 型掺杂剂,能够在能隙中形成一窄的深受主能级.激

活施主 In 和 N 受主的共掺杂理论模拟结果显示 ,In-N 共掺杂方法是制备低阻、p 型氧化锌材料的一种非常有效的方法,共掺杂方法中引入的激活施主明显改善了受主 N 原子的掺杂浓度,促进了 p 型杂质与晶格的结合.本文的结论与实验结果相符,从而为实验上,In 的掺入有助于实现 ZnO 的 p 型掺杂提供了理论支持.同时得出 H 原子的存在会大大降低掺杂效率,对 p 型掺杂产生不利影响,应该在反应中尽量避免.

- [1] Fan X M ,Lian J S ,Guo Z X ,Lu H J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176
- [2] Chang Y L ,Zhang Q F ,Sun H W ,Jing L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 (in Chinese)[常艳玲、张琦锋、孙晖吴、锦 雷 2007 物理学报 **56** 2399]
- [3] Yang J J ,Fang Q Q ,Wang B M ,Wang C P ,Zhou J ,Li Y ,Liu Y M ,Lv Q R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1116 (in Chinese)[杨景景、方庆清、王保明、王翠平、周 军、李 雁、刘艳美、吕庆荣 2007 物理学报 **56** 1116]
- [4] Bar M ,Reichardt J ,Grimm A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 5370221
- [5] Hyun J K ,Ho N L ,Jae C P 2002 *J. Curr. Appl. Phys.* **2** 451
- [6] 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]
- [7] Rui J H ,Jiand D S ,Hong B H 2005 *J. Chin. Opt. Lett.* **3** 428
- [8] Peng X P ,Yang Y H ,Song C A 2004 *J. Acta Optica Sinica* **24** 1459 (in Chinese)[朋兴平、杨映虎、宋长安 2004 光学学报 **24** 1459]
- [9] Zhou X ,Wang S Q ,Lian G J ,Xiong G C 2006 *Chinese Phys.* **15** 199
- [10] Wang Z J ,Song L J ,Li S C ,Lu Y M ,Tian Y X ,Liu J Y ,Wang L Y 2006 *Chinese Phys.* **15** 2710
- [11] Zang J C ,Tian Z K ,Liu Y X ,Chi J ,Zou Y L ,Wei J Z ,Ye J P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1358 (in Chinese)[臧竞存、田战魁、刘燕行、迟 静、邹玉林、魏建忠、叶建萍 2006 物理学报 **55** 1358]
- [12] Yan Y H ,Hou X ,Gao H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 446 (in Chinese)[袁艳红、侯 洵、高 恒 2006 物理学报 **55** 446]
- [13] Lan W ,Liu X Q ,Huang C M ,Tang G M ,Yang Y ,Wang Y Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 748 (in Chinese)[兰 伟、刘雪芹、黄春明、唐国梅、杨 扬、王印月 2006 物理学报 **55** 748]
- [14] Wang F F ,Gao L ,Liu R B ,Pan A L ,Zou B S 2007 *Chinese Phys.* **16** 1790
- [15] Xue S W ,Zu X T ,Su H Q ,Zheng W G ,Xiang X ,Deng H ,Yang C R 2007 *Chinese Phys.* **16** 1119
- [16] Liu X C ,Shi E W ,Chen Z Z ,Zhang H W ,Zhang T ,Song L X 2007 *Chinese Phys.* **16** 1770
- [17] 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]
- [18] 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]
- [19] Lu Y F ,Ye Z Z ,Zeng Y J ,Chen L L ,Zhu L P ,Zhao B H 2006 *J. Inorg. Mater.* **21** 6 (in Chinese)[卢洋藩、叶志镇、曾昱嘉、陈兰兰、朱丽萍、赵炳辉 2006 无机材料学报 **21** 6]
- [20] Zeng Y J ,Ye Z Z ,Lv J G ,Li D Y ,Zhu L P ,Zhao B H 2005 *J. Inorg. Mater.* **20** 3 (in Chinese)[曾昱嘉、叶志镇、吕建国、李丹颖、朱丽萍、赵炳辉 2005 无机材料学报 **20** 3]
- [21] Yamamoto T ,Katayama Y H 2001 *Physica B* **302-303** 155
- [22] Yamamoto T ,Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 2 **38** L166
- [23] Chen L L ,Lu J G ,Ye Z Z ,Lin Y M ,Zhao B H ,Ye Y M ,Li J S ,Zhu L P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252106
- [24] Segall M D ,Lindan P J D ,Probert M J 2002 *J Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [25] Keiji W ,Masatoshi S ,Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [26] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev.* **B 41** 7892
- [27] Lide D R 1992 *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton : CRC) p 1365
- [28] Harish K Y ,Sreenivas K ,Vinay G 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 83507
- [29] Stampf C ,Van D W ,C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [30] Teresa M B ,Kyle O ,Colin A W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 112112
- [31] Chen L L ,Lu J G ,Ye Z Z ,Lin Y M ,Zhao B H ,Ye Y M ,Li J S ,Zhu L P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252106
- [32] Bian J M ,Li X M ,Gao X D ,Yu W D ,Chen L D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 541
- [33] Chen L L ,Ye Z Z ,Lu J G ,Chu P K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252113
- [34] Ye H B ,Kong J F ,Shen W Z ,Zhao J L ,Li X M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102115
- [35] Yuan N Y ,Li J H ,Fan L N ,Wang X Q ,Xie J S 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 3581 (in Chinese)[袁宁一、李金华、范利宁、王秀琴、谢建生 2006 物理学报 **55** 3581]
- [36] Li X N ,Keyes B ,Asher S ,Zhang S B ,Wei S H ,Coutts T J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122107
- [37] Theys B ,Sallet V ,Jomard F ,Lusson A 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3922
- [38] Kamato A ,Mitsuhashi H ,Fujita H 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3353
- [39] Yuan G D ,Ye Z Z ,Zhu L P ,Qian Q ,Zhao B H ,Fan R X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 202106

First principles study of In-N codoped ZnO^{*}

Chen Kun¹† Fan Guang-Han¹‡ Zhang Yong¹) Ding Shao-Feng¹)

(*Institute of Optoelectronic Material and Technology ,South China Normal University ,Guangzhou 510631 ,China*)

(Received 6 September 2007 ; revised manuscript received 17 October 2007)

Abstract

The electronic structure of pure N-doped and In-N codoped wurtzite ZnO has been calculated by using first-principles ultra-soft pseudo-potential approach of the plane wave based upon the density functional theory , and the structure change , bandstructure , density of states , difference charge density and the influence of In-N codoped wurtzite ZnO by H atom were studied . The calculation results revealed that N-doped wurtzite ZnO caused formation of deep N acceptor levels in the band gap and the carriers (hole) were localized near the top of the valence band . But the codoping calculation revealed that the acceptor level shifted toward the lower-energy region and shallow acceptor level were formed , which was broadened and showed delocalizing characters , owing to which the concentration of impurities and the stability of the system were enhanced . Our conclusions accord with the results of experiments , which confirms the fact that In-N codoping in wurtzite ZnO helps the formation of p-type ZnO . In addition , it was also pointed out that the presence of H atom reduces the efficiency of doping markedly , which should be avoided as much as possible .

Keywords : density functional theory , first-principles , N-doped wurtzite ZnO , In-N codoped wurtzite ZnO

PACC : 7000 , 7115A , 7115M , 7115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50602018) , the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant No. 06025083) , the Research Project of Science and Technology of Guangzhou , Guangdong Province , China (Grant No. 2006A10802001) , the Key Research Project of Science and Technology of Guangzhou , Guangdong Province , China (Grant No. 2005Z1-D0071) .

† E-mail : chk0521@163.com

‡ E-mail : gfan@scnu.edu.cn