

## Li-N, Li-2N 共掺 p 型 ZnO 的第一性原理研究\*

胡小颖<sup>1)3)</sup> 田宏伟<sup>2)†</sup> 宋立军<sup>1)</sup> 朱品文<sup>3)</sup> 乔靓<sup>1)</sup>

1) (长春大学理学院, 长春 130022)

2) (吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

3) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2011年5月30日收到; 2011年6月24日收到修改稿)

利用密度泛函理论, 计算了本征 ZnO, Li-N 共掺杂 ZnO 及 Li-2N 共掺杂 ZnO 的电子结构. 计算结果表明, Li-N 及 Li-2N 共掺杂 ZnO 体系的 Fermi 能级均不同程度地进入价带顶, 并在 Fermi 能级附近形成浅的受主能级, 这说明, Li, N 原子共掺杂可获得稳定的 p 型 ZnO; 与 Li-N 掺杂 ZnO 体系相比, Li-2N 掺杂 ZnO 体系进一步提高了体系的载流子浓度, 更有利于获得 p 型 ZnO.

**关键词:** 第一性原理, 密度泛函理论, p 型 ZnO, 共掺杂

**PACS:** 71.15.Mb, 73.22.-f

## 1 引言

ZnO 是继 GaN 之后一种新的短波长半导体, 自从 1997 年实现了 ZnO 光抽运条件下的室温紫外受激以来, ZnO 紫外发光和激光器件的研究得到迅猛的发展<sup>[1,2]</sup>. 众所周知, 由于 ZnO 存在严重的自补偿效应, 在 ZnO 的生长过程中会产生大量的本征缺陷, 其中以锌间隙 ( $Zn_i$ ) 和氧空位 ( $V_O$ ) 等本征施主缺陷的形成能最低, 导致本征 ZnO 通常呈现 n 型电导. 因而, 构造 p 型 ZnO 十分困难, 使得 ZnO 在光电器件方面的应用受到了限制. 如何获得高结晶质量、低电阻、受主浓度可控和性能稳定的 p 型 ZnO 薄膜材料, 制备稳定高效的 p 型 ZnO 已成为目前科研工作的国际研究的焦点<sup>[3,4]</sup>.

要想获得稳定的 p 型 ZnO, 必须弄清各种缺陷的形成机理及其对 ZnO 电学性能的影响, 尽量降低本征施主缺陷密度, 如  $V_O$  和  $Zn_i$  等, 减少自补偿效应的影响. Zhang 等人<sup>[5]</sup> 根据第一性原理计算了 ZnO 中各种缺陷在不同条件下的形成能, 指出, 在各种缺陷条件下, 都会有施主缺陷在起主要作用. 正是这些施主缺陷强烈的补偿掉受主缺陷, 使得制

备 p 型 ZnO 非常困难. 而自 Yamamoto 研究小组<sup>[6]</sup> 提出利用第一性原理研究共掺杂实现 ZnO 的 p 型掺杂以来, 共掺杂成为实现 p 型 ZnO 的一个研究热点. Hong 等人<sup>[7]</sup> 在实验上利用第 III 族元素 Ga 对 ZnO 进行共掺杂, 探讨了共掺杂对 ZnO 电学、光学性质的影响. 由于 Ga, In 掺杂导致的补偿效应减小了晶格应变, Ga-In 共掺杂 ZnO 薄膜具有很好的结晶质量和优异的电学性质. Zhao 等人<sup>[8]</sup> 利用第一原理密度泛函理论研究了 N, Ga 共掺杂情况下掺杂 ZnO 的几何结构和能带结构, 指出, N-Ga 共掺杂 ZnO 具有更稳定结构, 而 2N-Ga 共掺杂 ZnO 结构可有效提高载流子浓度, 更有利于获得 p 型 ZnO.

此外, Wang 等人<sup>[9]</sup> 从实验上已经成功合成了稳定的 Li-N 共掺杂 ZnO 晶体. 但在第一性原理计算方面, 相关的理论研究并不多见, Li-N 共掺杂实现 ZnO 晶体 p 型化的微观机理还不是十分清晰. 因此, 在本文中, 我们利用第一性原理密度泛函理论, 对 Li-N, Li-2N 共掺杂 ZnO 晶体的电子结构进行了研究, 并详细探讨了 N 原子掺杂浓度的变化对 ZnO 晶体 p 型化影响的微观机理. 可望相应工作的开展有助于明确和理解 ZnO 中的缺陷和杂质行为, 为实

\* 吉林省科技发展计划项目 (批准号: 20090529), 吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题 (批准号: 201110), 国家自然科学基金 (批准号: 51002061, 10647104) 和吉林省自然科学基金 (批准号: 20101516, 201115019) 资助的课题.

† E-mail: xiaoying-hu@tom.com

验制备高质量的 p 型 ZnO 提供理论依据.

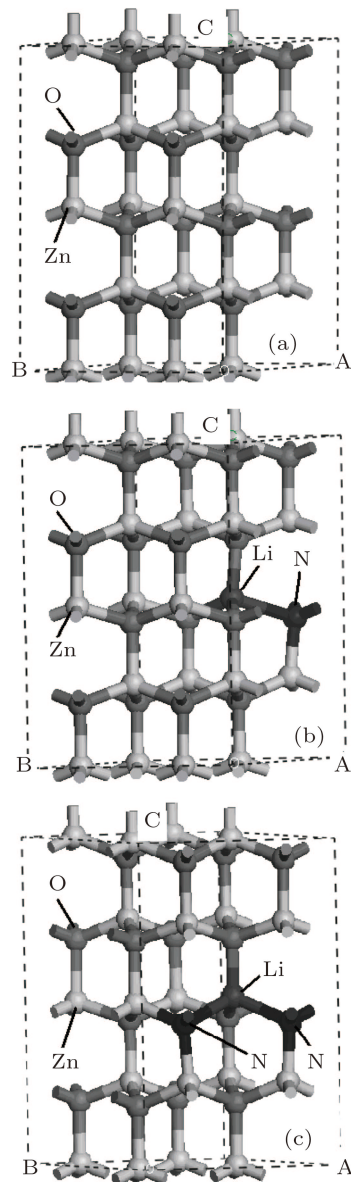


图 1 (a) 本征 ZnO 超晶胞; (b) Li-N 共掺杂 ZnO 超晶胞 ( $\text{Li}_{0.0625}\text{N}_{0.0625}\text{Zn}_{0.9375}\text{O}_{0.9375}$ ); (c) Li-2N 共掺杂 ZnO 超晶胞 ( $\text{Li}_{0.0625}\text{N}_{0.1250}\text{Zn}_{0.9375}\text{O}_{0.8750}$ )

## 2 理论模型与计算方法

### 2.1 计算方法

本文理论计算主要是基于密度泛函理论 (DFT), 采用 Materials Studio 程序包中的 Castep 模块完成的. 在晶体周期势场中, 采用周期性边界条件, 利用平面波赝势方法, 将离子势用赝势代替. 应用广义梯度近似 (GGA) 方法处理电子间交换关联作用, 并采用了 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE) 所提出的关联梯度修正泛函. 使用数值化的原子

轨道作为基矢, 基函数采用双数值极化基组 (DNP). 迭代过程中的收敛精度为  $2 \times 10^{-5}$  eV/原子, 最大迭代次数为 200, 平面波截止能量为 380 eV.

### 2.2 模型构建

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于  $P63/mc$  空间群, 晶格常数  $a = b = 0.3249$  nm,  $c = 0.5206$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . 图 1 为各种构型 ZnO 结构示意图. ZnO 晶体的超晶胞由 32 个原子组成, 即在 ZnO 晶胞的  $a, b, c$  基矢量方向上分别扩展两个单位得到的 ZnO 超晶胞. Li, N 原子分别取代 Zn 原子和 O 原子的位置, 形成如图 1 所示几种不同的掺杂体系. 在计算其电子结构之前, 首先对各种情况掺杂的 ZnO 进行了几何优化, 以获得最优结构.

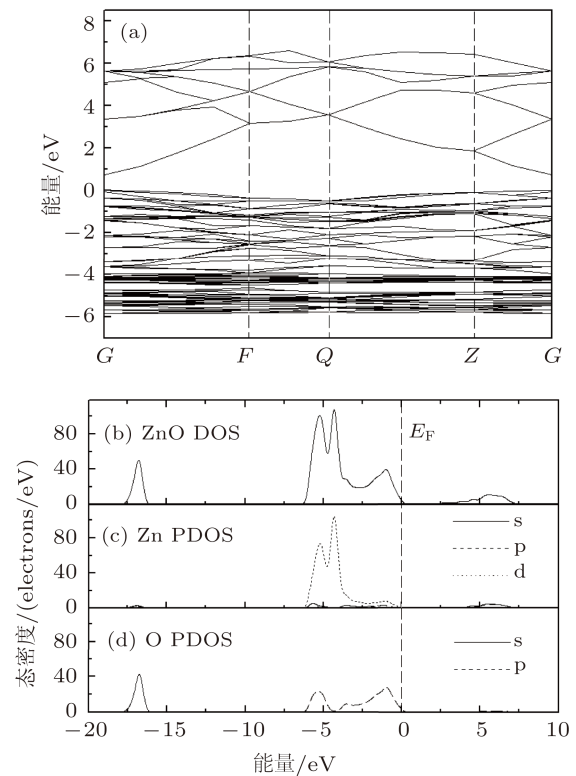


图 2 本征 ZnO 的能带结构和态密度图 (a) 本征 ZnO 能带结构; (b) 本征 ZnO 总的态密度; (c) Zn 的分波态密度; (d) O 的分波态密度

## 3 结果与讨论

### 3.1 本征 ZnO 电子结构

为便于同掺杂 ZnO 电子结构进行比较, 我们首先计算了本征 ZnO 的能带结构及态密度. 图 2 为本征 ZnO 的能带结构, 总态密度, O 的分波态密

度和 Zn 的分波态密度图. 从图 2(a) 可以看出, 本征 ZnO 是一种直接禁带半导体, 价带顶与导带底之间的带隙大小约为 0.97 eV, 并局域于布里渊区的高对称点  $G$  处, 我们的计算结果与文献 [6] 报道的结果是一致的. 从图 2(b)—(d) 的态密度图可以看出, 本征 ZnO 的态密度主要有两个区域, 即在  $-4.0—0$  eV 能量区间, 由 O-2p 态形成的上价带区和  $-6.0—4.0$  eV 能量区间, 由 Zn-3d 形成的下价带区; 对于 ZnO 的导带部分, 主要来自于 Zn-4s 态电子的贡献.

### 3.2 Li-N 共掺杂 ZnO 电子结构

我们首先讨论 Li-N 共掺杂 ZnO 体系, 即在建立的 ZnO 超晶胞中, 一个 Li 取代 Zn 位, N 取代近邻 O 位, 体系相对于本征 ZnO 缺少两个电子, 形成了一个双受主类型的缺陷, 如图 1(b) 所示. 图 3 分别为 Li-N 掺杂 ZnO 体系的能带和态密度图.

从图 3(a) 可以看出, 同本征 ZnO 以及单纯 N 掺杂 ZnO 能带结构相比, Li-N 共掺杂在 ZnO 禁带中引入了较浅的受主能级. 从图 3(b) 可以看出, 掺杂体系总的态密度同本征 ZnO 态密度相比, Fermi 能级附近的态密度峰峰值变小, 宽度更大, 态密度向高能方向移动, 说明掺杂导致 Fermi 能级附近态密度局域化减弱. 此外, 同本征 ZnO 相比, 对于 Li-N 掺杂 ZnO 体系, 在  $-12.3—13.3$  eV 能量区间, 出现了主要来自于 N-2s 态电子的态密度峰; 同时, Fermi 能级附近产生了由受主杂质 Li, N 贡献的 2p

电子态的态密度峰. 正是由于杂质原子 Li, N 的引入, 使得体系 Fermi 能级附近的态密度变得弥散, 并向高能方向展开. Fermi 能级进入价带顶, 导致在价带顶附近出现了多余的载流子——空穴, 实现了晶体的 p 型化. 从图 3(c),(d) 还可以看出, Li 原子态密度对体系总体态密度贡献不大, 而 N 原子在 Fermi 能级附近引入了较大的态密度峰, 并有部分态密度穿越 Fermi 能级. 尽管从态密度图看, Li 原子的引入对体系总的态密度影响不大, 但 Li 原子的引入拓宽了 N 原子产生的深能级缺陷态, 激活了 N 原子, 使得 N 原子掺杂的受主能级局域化变弱, 从而导致 Li-N 共掺杂 ZnO 比单纯的 N 掺杂 ZnO 体系更稳定, 更易于获得稳定的 p 型 ZnO 薄膜.

### 3.3 Li-2N 共掺杂 ZnO 电子结构

为了探讨 N 原子浓度对 Li-N 共掺 ZnO 体系的影响, 我们又计算了 Li-2N 共掺杂 ZnO 电子结构. 即 Li 取代 Zn 位, 2 个 N 原子分别取代近邻 O 位, 体系相对于本征 ZnO 形成了一个三受主类型的缺陷, 如图 1(c) 所示. 图 4 分别为 Li-2N 掺杂 ZnO 体系的能带和态密度图.

从图 4(a) 可以看出, 同本征 ZnO 相比, Li-2N 共掺体系同样在 Fermi 能级附近引入受主能带, 同时, 有能带穿越 Fermi 面. 同 Li-N 掺杂 ZnO 能带结构相比, Li-2N 共掺杂体系引入的受主能带向较高方向移动, 说明体系产生的空穴更稳定, p 型特征更明显.

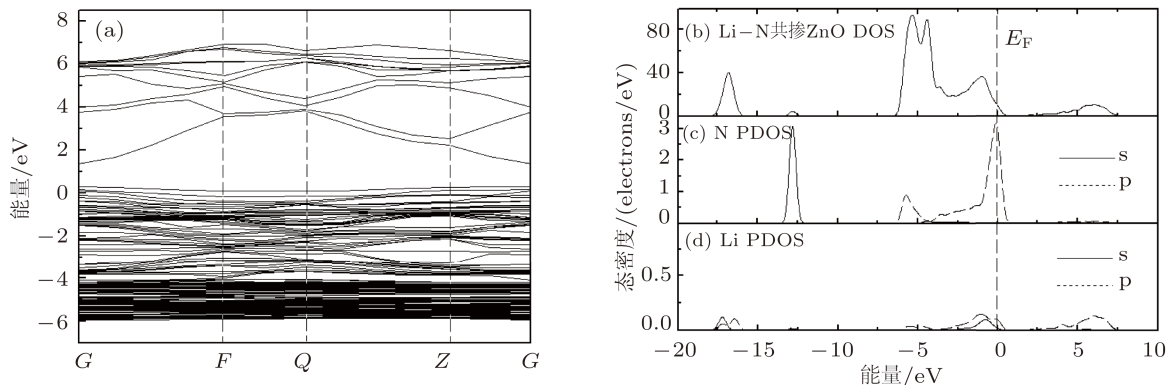


图 3 Li-N 共掺杂 ZnO 能带结构和态密度图 (a) Li-N 共掺杂 ZnO 能带结构; (b) Li-N 共掺杂 ZnO 总的态密度; (c) N 的分波态密度; (d) Li 的分波态密度

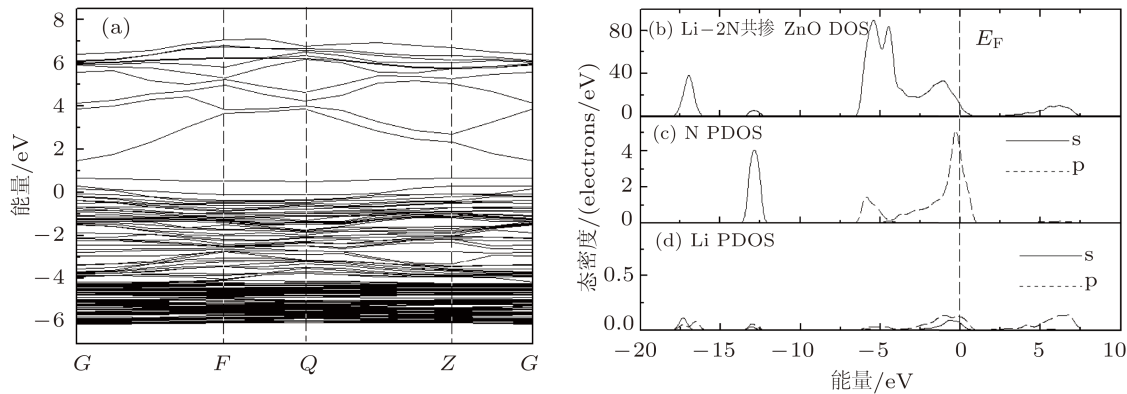


图4 Li-2N 共掺杂 ZnO 能带结构和态密度图 (a) Li-2N 共掺杂 ZnO 能带结构; (b) Li-2N 共掺杂 ZnO 总的态密度; (c) N 的分波态密度; (d) Li 的分波态密度

从图 4(b) 可以看出, 掺杂体系总的态密度同本征 ZnO 及 Li-N 掺杂 ZnO 态密度相比, Fermi 能级附近的态密度峰峰值更小, 宽度更大, 态密度向高能方向移动更明显, 掺杂导致 Fermi 能级附近态密度局域化程度比 Li-N 共掺体系更弱. 此外, 同 Li-N 掺杂 ZnO 体系相比, 在  $-12.3\text{--}13.3\text{ eV}$  能量区间, 出现的主要来自于 N-2s 态电子的态密度峰更高; Fermi 能级附近产生的主要由受主杂质 N-2p 态电子贡献的态密度峰更强, 同时, 体系 Fermi 能级附近的态密度变得更加弥散, 并向高能方向展开, 有更多的态密度穿越 Fermi 能级. 所以, 体系在价带顶附近出现的多余的载流子——空穴, 比 Li-N 掺杂体系浓度更大, 体系的 p 型化特征更明显.

## 4 结论

本文利用第一原理密度泛函理论, 研究了本征 ZnO, Li-N 共掺杂 ZnO 及 Li-2N 共掺杂 ZnO 的电子结构. 计算结果表明, 同本征 ZnO 相比, 两种 Li, N 原子共掺杂体系的 Fermi 能级均不同程度的进入价带顶, 提高了 ZnO 体系的空穴浓度, 表现出良好的 p 型化和导电性; 与 Li-N 掺杂 ZnO 体系相比, Li-2N 掺杂 ZnO 体系具有更高的空穴载流子浓度, 非局域化特征更明显, 即, 增加 N 原子掺杂浓度可进一步提高体系的空穴浓度, 从而更有利于获得 p 型 ZnO. 我们的理论计算结果为实验上制备 p 型 ZnO 提供了理论支持.

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270  
 [2] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212  
 [3] Zuo C Y, Wen J, Zhu S L, Zhong C 2010 *Optical Materials* **32** 595  
 [4] Bu I Y Y 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 6107  
 [5] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205  
 [6] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166

- [7] Hong Q L, Soo J C 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 125104  
 [8] 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** 3138]  
 [9] 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

# First-principles study of Li–N and Li–2N codoped p-type ZnO\*

Hu Xiao-Ying<sup>1)3)</sup> Tian Hong-Wei<sup>2)†</sup> Song Li-Jun<sup>1)</sup> Zhu Pin-Wen<sup>3)</sup> Qiao Liang<sup>1)</sup>

1) ( College of Science, Changchun University, Changchun 130022, China )

2) ( College of Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China )

3) ( State Key Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China )

( Received 30 May 2011; revised manuscript received 24 June 2011 )

## Abstract

Using the density-functional theory, the electronic structures of pure and Li-N, Li-2N codoped wurtzite ZnO systems are explored. It is found that Li-N and Li-2N codoped wurtzite ZnO systems each cause the Fermi level to cross the top of the valence band and to form shallow acceptor level, which indicates that p-type ZnO system can be obtained by codoping Li and N. Moreover, the carrier concentration is enhanced in the Li-2N codoped system and this structure is more favorable for the formation of p-type ZnO.

**Keywords:** first-principles, density functional theory, p-type ZnO, codoping

**PACS:** 71.15.Mb, 73.22.-f

---

\* Project supported by the Technology Development Program Project of China (Grant No. 20090529), the Open Project of State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University (Grant No. 201110), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002061 and 10647104), and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant Nos. 20101514 and 201115019).

† E-mail: xiaoying-hu@tom.com