

Ag-N 共掺 p 型 ZnO 的第一性原理研究*

李万俊¹⁾²⁾³⁾ 方亮^{1)†} 秦国平¹⁾²⁾³⁾ 阮海波⁴⁾ 孔春阳^{2)3)‡}
郑继¹⁾ 卞萍²⁾³⁾ 徐庆²⁾³⁾ 吴芳¹⁾

1) (重庆大学物理学院, 重庆 401331)

2) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)

3) (重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331)

4) (重庆文理学院材料交叉学科研究中心, 重庆 402168)

(2013年4月7日收到; 2013年4月28日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法对 Ag-N 共掺杂 ZnO 体系以及间隙 N 和间隙 H 掺杂 p 型 ZnO: (Ag, N) 体系的缺陷形成能和离化能进行了研究. 结果表明, 在 Ag_{Zn} 和 N_{O} 所形成的众多受主复合体中, $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对不仅具有较低的缺陷形成能同时其离化能也相对较小, 因此, $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对的形成是 Ag-N 共掺 ZnO 体系实现 p 型导电的主要原因. 研究发现, 当 ZnO: (Ag, N) 体系有额外间隙 N 原子存在时, $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对容易与 N_i 形成 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-(N}_2\text{)}_{\text{O}}$ 施主型缺陷, 该施主缺陷的形成降低了 Ag-N 共掺 ZnO 的掺杂效率因而不利于 p 型导电. 当间隙 H 引入到 ZnO: (Ag, N) 体系时, H_i 易与 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对形成受主-施主-受主复合结构 ($\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-H}_i\text{-N}_{\text{O}}$), 此复合体的形成不仅提高了 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对在 ZnO 中的固溶度, 同时还能使其受主能级变得更浅而有利于 p 型导电. 因此, H 辅助 Ag-N 共掺 ZnO 可能是一种有效的 p 型掺杂手段.

关键词: p 型 ZnO, 缺陷形成能, 受主离化能, 第一性原理

PACS: 77.55.hf, 31.15.es, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.62.167701

1 引言

ZnO 是一种具有纤锌矿结构的直接宽带隙半导体材料, 常温下的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能达 60 meV, 在蓝紫外发光二极管和激光器短波长光电子器件领域有巨大的应用潜力, 是目前国内外广泛研究的半导体材料^[1-4]. 然而, 由于 ZnO 难以获得稳定可重复的 p 型导电, 使其在光电子领域的应用严重受到阻碍. 在过去的十余年里, 国内外许多科研团队从理论和实验上对如何获得高质量 p 型 ZnO 进行了大量研究工作. 人们发现选择合适的掺杂方法和受主掺杂源对制备 p 型 ZnO 十分重要, 目前常采用的掺杂方法主要有单掺杂、施主-受主

共掺杂以及双受主共掺杂等. 近来研究发现采用双受主共掺杂法能获得相对稳定的 p 型 ZnO, 其中 Li-N 双受主共掺 ZnO 的研究相对较多^[5-10]. 众所周知, N 的原子半径和电子结构与 O 极为相似, 被认为是最佳的受主掺杂源^[11], 然而 Li 的原子半径较小, 容易形成浅施主间隙杂质而补偿空穴抑制 p 型性能^[12]. 理论研究认为 IB 族元素 Ag 无论在富锌还是富氧的生长条件下, Ag 间隙缺陷的形成能都远大于 Ag 替代 Zn 位的形成能, 即 Ag 的掺入不会引起补偿效应^[13,14]. 因此, 采用 Ag-N 共掺实现 ZnO 的 p 型导电可能是一种有效的双受主共掺杂法. 为此, 国内外研究者们采用不同的制备手段成功实现了 Ag-N 共掺 p 型 ZnO. Wang 等^[15] 首次采用静电增强超声喷雾热解法 (EUSP) 成功实现了 p-ZnO: (Ag,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11075314, 50942021, 11247316, 11247317) 和重庆市自然科学基金 (批准号: 2011BA4031, 2013jjB0023) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lfang@cqu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: kchy@163.com

N) 薄膜, 并发现采用 Ag-N 共掺法所获得的空穴浓度高于 Ag 或者 N 单掺的空穴浓度. Duan 等^[16,17]采用溶胶凝胶法也成功实现了 Ag-N 共掺 ZnO 薄膜由 n 型导电向 p 型导电转变. 此外, Yan 等^[18]采用离子束辅助沉积法制备 ZnO: (Ag, N) 薄膜的空穴浓度高达 10^{20} cm^{-3} , 其 PN 结表现出明显的整流特性. 在 N 掺杂 ZnO 体系中, 研究者们通过 X-射线光电子能谱分析等实验手段观察到 ZnO 中普遍存在 N—N 键^[7], 该键的形成主要来源于间隙 N 原子与晶格位的 N 形成 N_2 分子替代 O 位 (即 $(\text{N}_2)_\text{O}$), 双重施主缺陷 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 不仅减低了受主 N 的浓度, 同时还对空穴起补偿作用而不利于 p 型导电^[19]. 与此同时, 间隙 H 也普遍存在于 ZnO 薄膜中^[20,21], 一般认为间隙 H 的存在对 ZnO 的 p 型导电起负面影响. 那么, 间隙 N 和间隙 H 在 Ag-N 共掺体系中是否也起到消极作用呢? 为此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法研究了 Ag-N 共掺 ZnO 的 p 型导电机理, 并讨论了施主缺陷间隙 N 和间隙 H 对 p 型 ZnO: (Ag, N) 的影响.

2 计算方法

2.1 计算细节

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 所属空间群为 $P63mc$, 对称性为 $C6v-4$, 晶格常数 $a = b = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$, 其中 $c/a = 1.602$ ^[22]. 其晶胞是由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积反向套构而成. 文中所采用计算模型均是基于 72 原子体系 $3 \times 3 \times 2$ 的超晶胞. 本文所有计算均采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法的 VASP 软件完成^[23]. 交换关联能选取的是广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 近似方法. 电子波函数用平面波函数展开, 平面波截断能 E_{cut} 取 400 eV. 选择力和能量的收敛标准分别为 0.02 eV/Å 和每个原子 10^{-5} eV. 系统在优化结构和计算总能量时的布里渊区的 k 空间网格点均为 $2 \times 2 \times 2$.

2.2 缺陷形成能和跃迁能

缺陷 α 在电荷态为 q 时的形成能 $\Delta E_{\text{F}}(\alpha, q)$ 可表示为^[24,25]

$$\Delta E_{\text{F}}(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(\text{ZnO}) - \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{F}} + E_{\text{V}}), \quad (1)$$

其中, $E(\alpha, q)$ 为缺陷 α 在电荷态为 q 时体系的总能量, $E(\text{ZnO})$ 为未含缺陷的 ZnO 体系总能量. n_i 为体系中原子被移除 (负号) 或者引入 (正号) 的个数, μ_i 为元素 i 的化学势, $\mu_i = \Delta\mu_i + \mu_i(\text{bulk})$, 其中 $\mu_i(\text{bulk})$ 由元素 i 所构成的块材或者气体分子的总能量决定, $\Delta\mu_i$ 是相对于元素 i 的原子化学势. E_{F} 和 E_{V} 分别为 Fermi 能级和未含缺陷 ZnO 的价带顶能量值. 当电荷 q 和 q' 对于同一缺陷体系的形成能相等时所对应的 E_{F} 值为该缺陷跃迁能 $\varepsilon_{\alpha}(q/q')$, 例如

$$\varepsilon_{\alpha}(q/q') = \frac{\Delta E_{\text{F}}(\alpha, q) - \Delta E_{\text{F}}(\alpha, q')}{q' - q}. \quad (2)$$

结合 (1) 和 (2) 式可知, 缺陷跃迁能 $\varepsilon_{\alpha}(q/q')$ 只与电荷态以及相应电荷态下的体系总能量有关, 而与化学势无关.

2.3 化学势

从 (1) 式可知, 缺陷形成能 $E_{\text{F}}(\alpha, q)$ 与化学势 μ_i 密切相关, 而化学势 μ_i 依赖于材料生长时的实验条件, 可以是在富锌 (Zn-rich) 条件或者富氧 (O-rich) 条件, 或者鉴于两者之间的任何实验条件. 在 Zn-rich 条件下, Zn 的化学势 $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}}(\text{bulk}) = E_{\text{Zn}}(\text{bulk})$, 在 O-rich 条件下, O 的化学势 $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}(\text{molecule}) = 1/2E_{\text{O}_2}$, 其中, $E_{\text{Zn}}(\text{bulk})$ 和 E_{O_2} 分别为一个 Zn 原子在 Zn 块材和氧分子放置在 $(15 \times 15 \times 15) \text{ \AA}$ 的立方体中的总能量. 在热平衡条件下, $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ 和 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 应该满足 $\Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{O}} = \Delta H_{\text{f}}(\text{ZnO})$, $\Delta H_{\text{f}}(\text{ZnO})$ 为 ZnO 的形成焓, 其计算值 (-3.47 eV) 与实验值 (-3.60 eV)^[26] 非常接近. 计算中以氮气和氢气作为 N 源和 H 源, $\mu_j = \mu_j(\text{molecule}) = 1/2E_{j_2}$ ($j = \text{N, H}$), 其中, E_{j_2} 为气体分子放置在 $(15 \times 15 \times 15) \text{ \AA}$ 的立方体中的总能量. 为了防止单一元素固体相的出现, 原子的化学势 $\Delta\mu_i$ 应该小于对应的元素固体化学势, 即 $\Delta\mu_i \leq 0$. 同时, 为了保持一个稳定的 ZnO 化合物而不出现竞争相化合物 Ag_2O , 原子化学势 $\Delta\mu_{\text{Ag}}$ 和 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 应该满足 $2\Delta\mu_{\text{Ag}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H_{\text{f}}(\text{Ag}_2\text{O})$, 其中 Ag_2O 的形成焓计算值为 -5.11 eV . 综合上述条件限制可知, 在富银 (Ag-rich) 的生长条件下, $\Delta\mu_{\text{Ag}} = -0.82 \text{ eV}$, 相反, 在缺银 (Ag-poor) 的生长条件下, $\Delta\mu_{\text{Ag}} = -2.55 \text{ eV}$. 因此, 存在四种极端生长条件 (如表 1 所示), 分别标记为 A (Zn-rich, Ag-rich), B (Zn-rich, Ag-poor), C (Zn-poor, Ag-poor) 以及 D (Zn-poor, Ag-rich).

表 1 不同生长条件的原子化学势

标记	限制条件	原子化学势	
		$\Delta\mu_{\text{Zn}}/\text{eV}$	$\Delta\mu_{\text{Ag}}/\text{eV}$
A	Zn-rich, Ag-rich	0	-0.82
B	Zn-rich, Ag-poor	0	-2.55
C	Zn-poor, Ag-poor	-3.47	-2.55
D	Zn-poor, Ag-rich	-3.47	-0.82

3 结果与讨论

3.1 Ag-N 共掺体系

理论研究表明, 受主与受主之间的相互作用易使受主趋向于形成最近邻的受主对或者形成受主团簇, 此现象普遍存在于半导体掺杂中 [27-30]. 因而, 在 Ag-N 共掺体系中, 本文主要考虑 Ag_{Zn} 与 N_{O} 在最近邻可能出现的受主复合体 [$\text{Ag}_{\text{Zn}}-x\text{N}_{\text{O}}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) 和 $y\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$ ($y = 1, 2, 3, 4$)]. 表 2 给出了 Ag-N 相关的中性受主复合体在不同生长环境下的形成能, 其对应的图见图 1 所示. 从表 2 和图 1 可知, 在富 Zn 条件下, N 容易替代 O 位与 Ag_{Zn} 形成受主复合体 $\text{Ag}_{\text{Zn}}-x\text{N}_{\text{O}}$ ($x = 1, 2, 3, 4$), 相反, 在富 O 条件下生长, Ag 更容易占据 Zn 位与 N_{O} 形成受主复合体 $y\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$ ($y = 1, 2, 3, 4$). 同时, 对上述所有受主复合体而言, 在富 Ag 的环境下生长时, 这些受主复合体的形成能都低于在缺 Ag 生长环境的形成能, 表明富 Ag 的生长环境更利于形成上述 Ag-N 相关的受主复合体. 此外, 从图 1 中可明显看出, 在大多数生长环境下 $\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$ 受主对具有较低的形成能.

成能, 而同时在缺 Zn 和富 Ag 的环境中生长时, Ag 和 N 更容易形成 $4\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$ 团簇型受主复合体. 众所周知, 通常缺陷浓度与缺陷形成能密切相关, 当缺陷的形成能较低时该缺陷具有较高的浓度, 反之, 浓度较低 [31]. 因此, 根据缺陷形成能的结果可知, 在大多数生长情况下, $\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$ 受主对在 Ag-N 共掺 ZnO 体系的浓度处于主导地位, 而在缺 Zn 和富 Ag 条件下生长时, 受主复合体 $4\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$ 才起到主导地位.

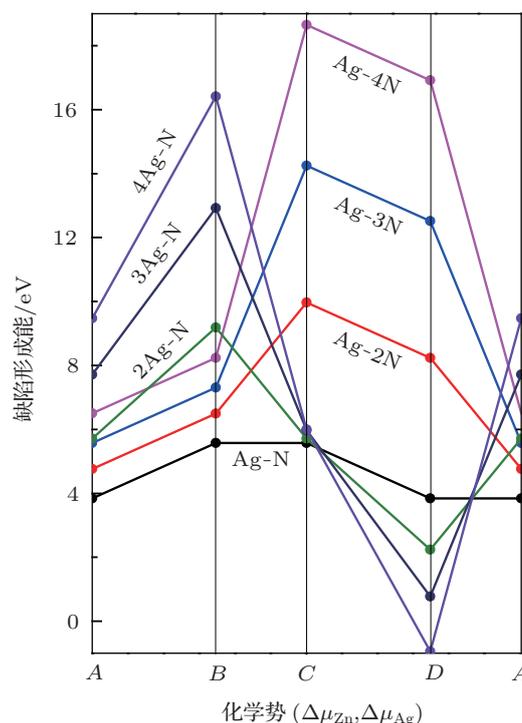


图 1 不同化学势下缺陷复合体的形成能

表 2 不同复合体在各种生长环境下的中性形成能

缺陷	A	B	C	D
	Zn-rich, Ag-rich	Zn-rich, Ag-poor	Zn-poor, Ag-poor	Zn-poor, Ag-rich
$\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$	3.83824	5.57368	5.57368	3.83824
$\text{Ag}_{\text{Zn}}-2\text{N}_{\text{O}}$	4.76058	6.49602	9.96691	8.23146
$\text{Ag}_{\text{Zn}}-3\text{N}_{\text{O}}$	5.57288	7.30833	14.2501	12.5147
$\text{Ag}_{\text{Zn}}-4\text{N}_{\text{O}}$	6.50243	8.23787	18.6505	16.9151
$2\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$	5.71247	9.18336	5.71247	2.24158
$3\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$	7.71187	12.9182	5.97643	0.7701
$4\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$	9.46927	16.411	5.99833	-0.94339

由 (1) 和 (2) 式可知, 缺陷跃迁能 $\epsilon_{\alpha}(q/q')$ 与化学势无关, 只与体系带电荷为 q 和 q' 的体系总能以及未掺杂体系的价带顶的能量值有关. 因此,

抛开生长环境的影响, 研究 Ag-N 相关的各受主复合体的跃迁能 (如图 2 所示). 由图 2 可知, $\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_{\text{O}}$ 受主对的跃迁能级 (即受主电离能) 为 0.45 eV,

随着更多的替位 N_O 与 $Ag_{Zn}-N_O$ 形成团簇型复合体 $Ag_{Zn}-xN_O$ ($x = 2, 3, 4$), 其受主能级先变浅后逐渐变深, 而当更多的替位 Ag_{Zn} 与 $Ag_{Zn}-N_O$ 形成 $yAg_{Zn}-N_O$ ($y = 2, 3, 4$) 复合体时, 其受主能级都比 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对深. 总的来说, 除了 $Ag_{Zn}-2N_O$ 的电离能 (0.41 eV) 比 $Ag_{Zn}-N_O$ 浅外, 当有更多的 Ag_{Zn} 或 N_O 与 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对形成团簇复合体时受主能级都将变深, 因此, 团簇复合体的形成并不能降低受主能级即难以改善 p 型性能. 相对而言, 复合体 $Ag_{Zn}-N_O$ 和 $Ag_{Zn}-2N_O$ 的受主跃迁能较浅则可能是 Ag-N 共掺 ZnO 实现 p 型导电的主要原因. 因此, 在 Ag-N 共掺体系中如何提高复合体 $Ag_{Zn}-N_O$ 和 $Ag_{Zn}-2N_O$ 的浓度是实现 p 型导电的必要条件. 结合缺陷形成能分析表明除了同时在缺 Zn 和富 Ag 的条件 (D) 下生长外, 其他生长条件下 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的形成能在所有的复合体中都是最低的. 尽管 $Ag_{Zn}-2N_O$ 具有更低的跃迁能, 但根据缺陷形成能 (图 1) 分析可知, 复合体 $Ag_{Zn}-2N_O$ 的形成能无论在什么生长条件下都比 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的形成能高, 即 ZnO 中 $Ag_{Zn}-2N_O$ 的浓度远不及 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的浓度. 再者, 表 2 所给出的四种生长环境中, 在环境 A (富 Zn 和富 Ag) 的条件下生长时 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的形成能最低, 这意味着实际的薄膜制备过程中若在富 Zn 和富 Ag 的环境下生长可能更利于形成 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对. 综上所述, 可推断实验中研究者成功实现 Ag-N 共掺 ZnO 的 p 型导电 [15-18] 的主要机理来源于 ZnO 中 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的形成.

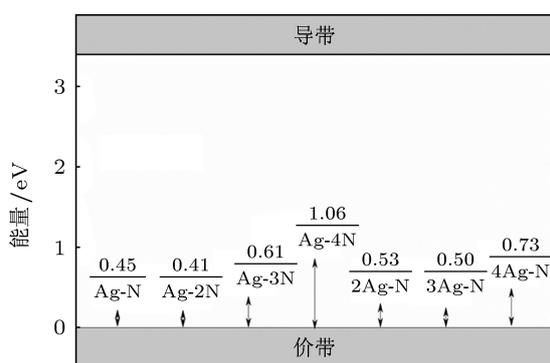


图 2 Ag-N 相关的受主复合体的跃迁能级

3.2 间隙 N 对 p 型 ZnO:(N, Ag) 的影响

众所周知, 在 N 掺杂 ZnO 体系中, 间隙 N 原子 (N_i) 普遍存在于 ZnO 薄膜中, 特别是当 N 源以离子注入的方式引入薄膜时更容易产生大量的间隙

N. 一般情况下, 通过适当的退火处理间隙 N 原子获得能量容易越过一定的势垒扩散到邻近的. V_O 或者踢出晶格位的 O (即 kick-out 机制) 形成有利于 p 型导电的受主 N_O 缺陷. 然而, 当 N 的浓度超过其在薄膜中固溶度时, 适当的退火处理会使额外的间隙 N 原子溢出薄膜或者与薄膜中晶格位的原子形成复合缺陷. 因此, 间隙 N 与其周围的原子所形成的复合缺陷必定会给薄膜的导电性能等带来影响. 理论和实验研究认为 Ag_i 缺陷在 ZnO 薄膜中的形成能相比 Ag_{Zn} 缺陷较大而难以形成间隙 Ag 原子 [13,14,32], 因而, 本文不考虑 Ag 间隙对 ZnO 的 p 型性能的影响. 前面分析结果表明 Ag-N 共掺体系中 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对对 ZnO 的 p 型贡献最大, 为此, 这里只考虑间隙 N 与 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的相互作用对 p 型性能的影响. 通过进行体系总能计算发现 N_i 易靠近 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对形成 $(Ag_{Zn}-N_O)-N_i$ 复合缺陷, 结构优化结果发现 N_i 倾向于与晶格位的 N 结合成 N_2 分子替代 O 位 (即 $(N_2)_O$) 形成较为复杂的 $Ag_{Zn}-(N_2)_O$ 复合缺陷 (如图 3 插图所示). 图 3 给出了 ZnO 含有 $Ag_{Zn}-(N_2)_O$ 缺陷复合体的总态密度, 从图中不难发现在 ZnO 价带顶的底部有额外的电子产生, 表明 $Ag_{Zn}-(N_2)_O$ 复合体为施主型复合缺陷, 因此, 该缺陷必将对 Ag-N 共掺 ZnO 的 p 型性能带来不利影响.

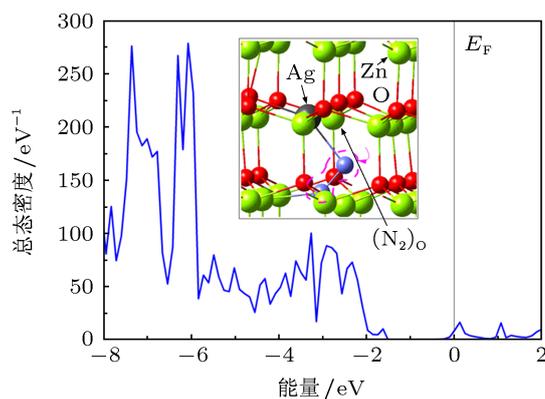


图 3 ZnO 含有 $Ag_{Zn}-(N_2)_O$ 缺陷复合体的总态密度 (插图为该复合缺陷的结构图)

图 4 给出了同时在富 Zn 和富 Ag 的生长环境下缺陷形成能与费米能级之间的关系 (在富 Zn 和富 Ag 的生长环境下 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的形成能最低, 因而这里我们主要考虑在该条件下间隙 N 对 p 型的影响). 从图 4 可知, 间隙 N 与 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对形成 $Ag_{Zn}-(N_2)_O$ 施主复合体的形成能大于 $Ag_{Zn}-N_O$ 受主对的形成能, 因此, 有间隙 N 存在时会明显

降低 Ag-N 共掺的掺杂效率. 尽管 $\text{Ag}_{\text{Zn}}-(\text{N}_2)_\text{O}$ 复合体的施主离化能较深 (位于导带底 1.94 eV 处) 难以为体系提供电子起补偿作用, 但明显地, N_i 的存在使受主复合体 ($\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_\text{O}$) 变为施主缺陷 ($\text{Ag}_{\text{Zn}}-(\text{N}_2)_\text{O}$), 受主复合体的浓度将大大降低导致 p 型性能降低而不稳定, 甚至有可能向 n 型转变. 因此, 间隙 N 的存在对 Ag-N 共掺 ZnO 的 p 型导电起负面影响.

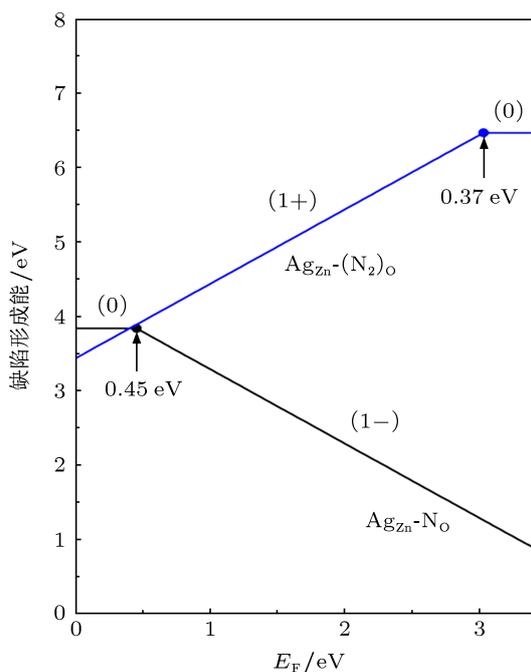


图 4 在富 Zn 和富 Ag 的生长环境下缺陷形成能与费米能级之间的关系

3.3 间隙 H 对 p 型 $\text{ZnO}:(\text{N}, \text{Ag})$ 的影响

无论是在材料生长过程中的非故意掺杂还是从外界扩散而来, H 普遍存在 ZnO 材料中 [20,21]. 由于其原子半径较小, H 更容易处于间隙位形成浅施主缺陷, 该缺陷易补偿受主导致 p 型浓度不高, 甚至难以实现 p 型导电. 因此, H 在 ZnO 中的存在常被认为是对于 ZnO 的 p 型导电的不利因素, 是阻碍获得高质量 p 型 ZnO 的原因之一. 然而, Lee 等 [33] 通过理论研究发现 H_i 能辅助 p 型掺杂, 例如, IA 族元素掺杂后会形成诸如 $\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{H}_i$, $\text{Na}_{\text{Zn}}-\text{H}_i$ 的复合体结构, 正是因为 H_i 的存在降低了 Li_{Zn} 和 Na_{Zn} 受主的形成能从而提高了 Li 和 Na 作为受主的浓度, 同时能够显著抑制 IA 族元素形成间隙缺陷减低了 Li 和 Na 作为施主的浓度. 虽然受主由于 H 的钝化作

用而失去活性, 但 H 可以通过适当的退火使其从复合体中分离出来, 恢复受主的活性, 从而有利于实现 p 型导电. 在此, 为了研究 H_i 对 Ag-N 共掺体系的影响, 我们首先对 H 间隙位于 $\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_\text{O}$ 受主对周围不同的位置进行了总能计算, 并发现当 H_i 位于 $\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_\text{O}$ 复合体最近邻的八面体结构中心时其总能最低即最为稳定, 优化后的结构如图 5(b) 所示. 从图 5(b) 中可知, 较 Ag 原子而言 (Ag—H 键长为 1.955 Å), H 更靠近 N 原子 (N—H 键长为 1.955 Å), 同时, H_i 的作用使得 Ag 与 N 之间的距离增加 (增加了 0.585 Å), 因而降低了受主 Ag 与受主 N 之间的相互作用 (这种相互作用主要来源于 Ag_{3d} 与 N_{2p} 之间强烈的 p-d 杂化作用).

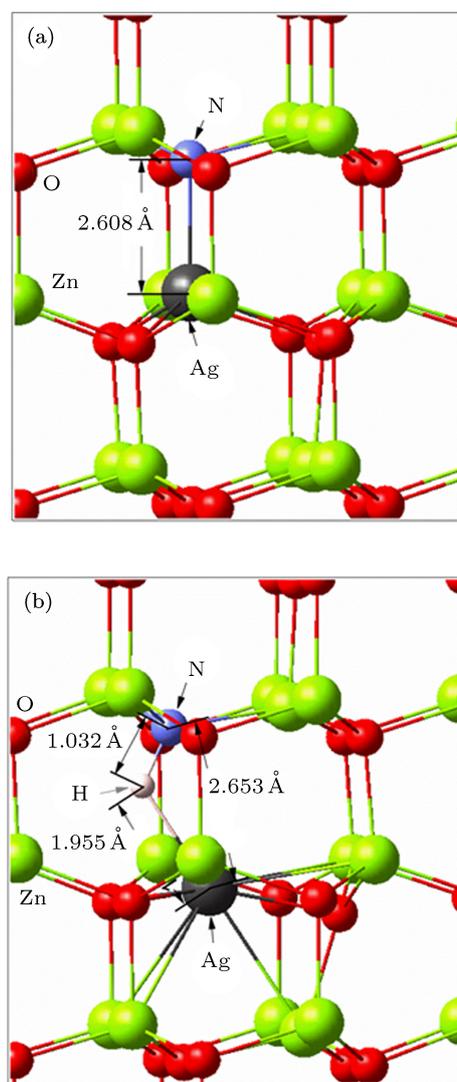


图 5 缺陷复合体结构图 (a) $\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{N}_\text{O}$ 复合体; (b) $\text{Ag}_{\text{Zn}}-\text{H}_i-\text{N}_\text{O}$ 复合体

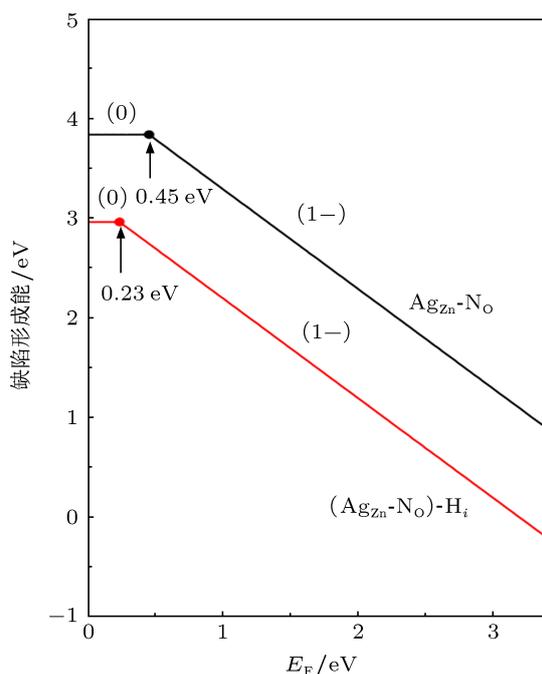


图6 在富 Zn 和富 Ag 条件下 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 和 $(\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}})\text{-H}_i$ 复合体的缺陷形成能与费米能级之间的关系

图 6 给出了在富 Zn 和富 Ag 条件下 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 和 $(\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}})\text{-H}_i$ 复合体的缺陷形成能, 实心小点为跃迁能级的位置. 从图中可知, 施主缺陷 H_i 的引入形成 $(\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}})\text{-H}_i$ 复合体的形成能比 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 低, 即 H_i 的引入能够降低 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对的形成能从而提高该受主复合体在 ZnO 中的浓度, 这与 H_i 在 Li 掺杂和 Na 掺杂 ZnO 中的作用相类似. 更为重要的是 H_i 的引入降低了受主复合体的受主能级 (0.23 eV), 增强了受主的电离能力使其更有利于实现 ZnO 的 p 型导电. 从图 5(b) 可以看出, 间隙 H 的掺入与 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 复合体形成了受主 - 施主 - 受主模型 $(\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-H}_i\text{-N}_{\text{O}})$, 此共掺方法类似于 Yamamoto 和 Yoshida^[34] 所提出的施主 - 受主共掺理论 (采用施

主 - 受主共掺杂的方法, 可以利用施主和受主间的库仑相互引力作用提高受主在 ZnO 中的固溶度, 亦可使受主能级降低获得更小的离化能利于 p 型导电). 这里, 正由于施主 H_i 和受主 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 之间的相互作用提高了受主在 ZnO 中的固溶度, 同时也使受主能级变得更浅, 这意味着 H_i 的掺入有利于 p 型导电, 也验证了施主 - 受主共掺法是一种有效的掺杂方法. 即便在退火过程 H_i 可能会溢出薄膜, 但因为 H_i 的存在可降低 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对的形成能从而能提高 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主的浓度, 这也利于 Ag-N 共掺 ZnO 的 p 型导电的实现. 因此, H 的掺入能辅助 ZnO:(Ag, N) 的 p 型掺杂.

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法对 Ag-N 共掺杂 ZnO 体系以及间隙 N 和间隙 H 掺杂 ZnO:(Ag, N) 体系的缺陷形成能和离化能进行了研究. 结果表明, $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对在 Ag_{Zn} 和 N_{O} 所形成的众多受主复合体中不仅具有较低的缺陷形成能, 同时其离化能也相对较小, 因此, $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对存在于 ZnO 中是 Ag-N 共掺体系实现 p 型导电的主要机理. 研究还表明间隙 N 原子易与 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 形成不利于 p 型导电的 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-(N}_2\text{)}_{\text{O}}$ 施主缺陷, 间隙 N 的存在降低了 Ag-N 共掺 ZnO 的掺杂效率. 相反, 间隙 H 存在能辅助 ZnO 的 p 型掺杂, H_i 与 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对所形成得受主 - 施主 - 受主复合结构 $(\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-H}_i\text{-N}_{\text{O}})$ 不仅能提高 $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主对在 ZnO 中的固溶度, 同时还能使受主能级变得更浅而利于 p 型导电. 因此, 在 Ag-N 共掺 ZnO 体系中适当地引入 H 可能是一种有效的 p 型掺杂手段.

- [1] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, Jones R L, Litton C W, Gantwell G, Harsch W C 1998 *Solid State Commun.* **105** 399
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [3] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu S F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M 2005 *Nature Mater.* **4** 42
- [4] Yao G R, Fan G H, Zheng S W, Ma J H, Chen J, Zhang Y, Li S T, Su S C, Zhang T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 176105 (in Chinese) [姚光锐, 范广涵, 郑树文, 马佳洪, 陈峻, 章勇, 李述体, 宿世臣, 张涛 2012 物理学报 **61** 17605]
- [5] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, Zhu L P, Wang L, Zhao B H 2006 *Appl.*

Phys. Lett. **88** 222114

- [6] Zhang Y Z, Lu J G, Ye Z Z, He H P, Chen L L, Zhao B H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 046103
- [7] Zhang B Y, Yao B, Li Y F, Zhang Z Z, Li B H, Shan C X, Zhao D X, Shen D Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 222101
- [8] Gai Y Q, Tang G, Li J B 2011 *J. Phys. Chem. Solids* **72** 725
- [9] Tang X, Cheng X F, Wagner D, Lu H F, Zhang Q Y 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 013711
- [10] Liu J S, Shan C X, Shen H, Li B H, Zhang Z Z, Liu L, Zhang L G, Shen D Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 011106
- [11] Kobayashi A, Sankey O F, Dow J D 1983 *Phys. Rev. B* **28** 946
- [12] Park C H, Zhang S B, Wei S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073202

- [13] Yan Y F, Al-Jassim M M, Wei S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181912
- [14] Li Y L, Zhao X, Fan W L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3552
- [15] Wang B, Zhao Y, Min J H, Sang W B 2009 *Appl. Phys. A* **94** 715
- [16] Duan L, Zhang W X, Yu X C, Jiang Z Q, Luan L J, Chen Y N, Li D L 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 10064
- [17] Duan L, Zhang W X, Yu X C, Wang P, Jiang Z Q, Luan L J, Chen Y N, Li D L 2013 *Solid State Commun.* **157** 45
- [18] Yan Z, Ma Y P, Deng P R, Yu Z S, Liu C, Song Z T 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2289
- [19] Li W J, Kong C Y, Qin G P, Ruan H B, Yang T Y, Meng X D, Zhao Y H, Liang W W, Fang L 2012 *Sci. Sin. -Phys. Mech. Astron.* **42** 819 (in Chinese) [李万俊, 孔春阳, 秦国平, 阮海波, 杨天勇, 孟祥丹, 赵永红, 梁薇薇, 方亮 2012 中国科学 物理学 力学 天文学 **42** 819]
- [20] van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [21] Wu Y Y, Zou C W, Xu P S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5466 (in Chinese) [武煜宇, 邹崇文, 徐彭寿 2006 物理学报 **55** 5466]
- [22] Yang Y T, Wu J, Cai Y R, Ding R X, Song J X, Shi L C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7151 (in Chinese) [杨银堂, 武军, 蔡玉荣, 丁瑞雪, 宋久旭, 石立春 2008 物理学报 **57** 7151]
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Zhang S B, Northrup J E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2339
- [25] Liu B, Gu M, Liu X L, Huang S M, Ni C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 122101
- [26] Lide D R 2007-2008 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (88th Ed.) (Boca Raton: CRC Press)
- [27] Huang D, Zhao Y J, Chen D H, Shao Y Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 182509
- [28] Volnianska O, Boguslawski P, Kaczkowski J, Jakubas P, Jezierski A, Kaminska E 2009 *Phys. Rev. B* **80** 245212
- [29] van Schilfgaarde M, Mryasov O N 2001 *Phys. Rev. B* **63** 233205
- [30] Furthmüller J, Hachenberg F, Schleife A, Rogers D, Hosseini Teherani F, Bechstedt F 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 022107
- [31] Janotti A, van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [32] Li W J, Kong C Y, Ruan H B, Qin G P, Huang G J, Yang T Y, Liang W W, Zhao Y H, Meng X D, Yu P, Cui Y T, Fang L 2012 *Solid State Commun.* **152** 147
- [33] Lee E C, Chang K J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115210
- [34] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166

First-principles study of Ag-N dual-doped p-type ZnO*

Li Wan-Jun¹⁾²⁾³⁾ Fang Liang^{1)†} Qin Guo-Ping¹⁾²⁾³⁾ Ruan Hai-Bo⁴⁾
Kong Chun-Yang^{2)3)‡} Zheng Ji¹⁾ Bian Ping²⁾³⁾ Xu Qing²⁾³⁾ Wu Fang¹⁾

1) (College of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

3) (Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials of Chongqing, Chongqing 401331, China)

4) (Research Center for Materials Interdisciplinary Sciences, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402168, China)

(Received 7 April 2013; revised manuscript received 28 April 2013)

Abstract

The formation energies and ionization energies of Ag-N dual-doped ZnO and interstitial N and H monodoped ZnO:(Ag,N) are investigated from the first-principles pseudo-potential approach based on density functional theory. It is found that $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ acceptor pair has lower formation energy and ionization energy than Ag-N related to acceptor clusters, which demonstrates that the p-type conductivity of Ag-N dual-doped ZnO system is mainly attributed to the formation of the acceptor pairs. Moreover, when ZnO:(Ag,N) system has additional N atoms in some interstitial sites of ZnO crystal, interstitial N atom and $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ acceptor pair prefer to bind together to form $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-(N}_2\text{)}_{\text{O}}$ donor complex which lowers doping efficiency, which is not conducive to p-type conductivity. For H doping in the ZnO:(Ag,N) system, the interstitial H atoms also prefer to bind to the $\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ acceptor pair, forming acceptor-donor-acceptor ($\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-H}_i\text{-N}_{\text{O}}$) triplet, which not only enhances the incorporation of acceptors ($\text{Ag}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$) but also gives rise to a shallower acceptor level in the band gap in p-type ZnO crystal. Thus, it is suggested that H-assisted Ag-N codoping is an effective method of p-type doping in ZnO.

Keywords: p-type ZnO, defect formation energy, acceptor ionization energy, first principles

PACS: 77.55.hf, 31.15.es, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.62.167701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11075314, 5094202, 111247316, 11247317) and the Natural Science Foundation of Chongqing City, China (Grant Nos. 2011BA4031, 2013jjB0023).

† Corresponding author. E-mail: lfang@cqu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: kchy@163.com