

Mn-N共掺p型ZnO的第一性原理计算*

陈立晶^{1)2)†} 李维学^{1)2)‡} 戴剑锋¹⁾²⁾ 王青²⁾

1)(兰州理工大学, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

2)(兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

(2014年3月27日收到; 2014年6月5日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法对 ZnO(Mn,N) 体系的晶格结构、形成能、态密度以及电荷密度进行了计算和理论研究. 研究表明, Mn 和 N 共掺杂 ZnO 体系具有更低的杂质形成能和更高的化学稳定性, 更加适合 p 型掺杂. Mn 和 N 以 1:2 的比例掺杂时, 体系的形成能降低, 体系更稳定; 同时, 体系中形成双受主能级缺陷, 使得杂质固溶度增大, 体系中载流子数增多, p 型化特征更明显. 此外, 研究发现相比于 N 单掺杂 ZnO 体系, Mn 和 N 原子共掺杂 ZnO 体系有更多的杂质态密度穿越费米能级, 在导带与价带之间形成更宽的受主 N 2p 的杂质态, 同时空穴有效质量变小. 与 Mn-N 共掺杂体系相比, Mn-2N 共掺杂体系的受主杂质在费米能级附近的态密度更加弥散, 非局域化特征明显. 因此, Mn-N 共掺杂有望成为 p 型掺杂的更有效的手段.

关键词: 第一性原理, 氧化锌, p 型掺杂, 态密度**PACS:** 61.72.Bb, 71.51.Mb, 73.22.-f**DOI:** 10.7498/aps.63.196101

1 引言

纤锌矿型的 ZnO 是一种直接宽带隙半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 激光束缚能达 60 meV, 可用 Mg 等元素的掺杂调解使禁带宽度从 3 eV 到 4.5 eV, 有望在紫外光发光二极管和激光器^[1,2]等发光领域有巨大的应用潜力. 然而, 由于本征 ZnO 中有诸多施主缺陷会产生较高的自补偿效应, 受主固浓度也比较低, 使得 p 型 ZnO 很难实现. 目前单掺杂 ZnO 的报道有很多, 比如第一主族 (Li, Na) 掺杂 ZnO 会出现浅受主能级, 但是由于其与 Zn 的离子半径失配较大, 容易处于间隙位, 从而呈现施主特性补偿受主. 并且实验结果表明, 当第一主族元素掺杂 ZnO 时, 通常使掺杂样品呈现高组态^[3,4]. 因此第一主族元素掺杂很难实现 ZnO 的 p 型掺杂. 目前, N 被认为是最理想的 p 型掺杂剂. 这是由于 N 与 O 的离子半径几乎相同, 使得 N 更容易

替位掺杂形成受主能级. 但由于 N 的掺杂会形成较高的受主能级, 并且 N 在 ZnO 中的固溶度也很低, 实际上也很难获得 p 型 ZnO 半导体^[5,6]. 为了解决这个问题, Yamamoto 和 Yoshida^[7] 提出共掺杂理论. 理论计算表明, N 与 B, Al, Ga, In 等活性施主元素的共掺, 利用施主与受主间的库仑相互作用力能够提高受主的掺杂浓度, 降低受主能级. 近来研究采用施主-受主掺杂法和双受主共掺杂法能获得相对稳定的 p 型 ZnO^[8,9].

杨天勇等^[10] 在实验上已经成功合成了稳定的 Mn-N 共掺杂 ZnO 晶体, 这种半导体被认为有潜在的应用价值, 但用第一性原理研究相关理论并不多见. Mn 和 N 共掺杂实现 ZnO 晶体 p 型化的微观机理并不是十分清晰. 因此, 本文利用第一性原理赝势方法, 对 p 型 ZnO(Mn,N) 的晶格结构和电子结构进行研究, 并深入讨论 N 原子掺杂浓度对 ZnO 晶体 p 型化的影响. 可望相应工作的开展有助于明

* 甘肃省科技计划 (批准号:1010RJA045) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ljchen1003@126.com

‡ 通讯作者. E-mail: lwx@lut.cn

确和理解 ZnO 中受主杂质行为, 为实验制备高质量的 p 型 ZnO 提供理论依据.

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, 所属空间群为 $P6_3mc$, 对称性为 C_{6V}^4 , 其晶胞由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积在 c 轴方向反向嵌套而成. 晶格常数为 $a = b = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其中 c/a 为 1.6023, 比理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小. c 轴方向的 Zn—O 键长为 1.992 \AA , 其他方向为 1.973 \AA . 本文所有的计算模型都是基于 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞模型, 它由 32 个原子组成, 是在 ZnO 原胞的 a, b, c 基矢量方向扩展 2 个单位得到的. 在计算之前, 首先对本征 ZnO, N 掺杂 ZnO, Mn-N 共掺杂 ZnO 以及 Mn-2N 共掺杂 ZnO 的结构模型进行了几何优化, 以获得最优结构. 图 1 给出了共掺杂 ZnO 超晶胞的结构模型.

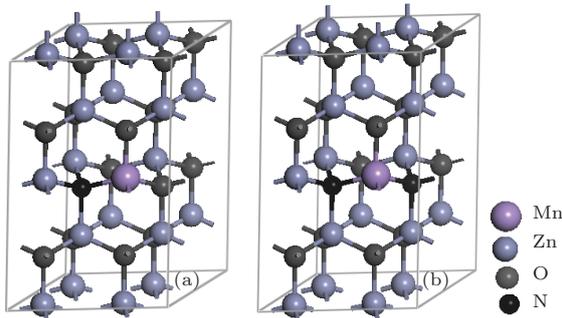


图 1 (a) Mn-N 共掺杂 ZnO ($Zn_{0.9375} Mn_{0.0625} O_{0.9375} N_{0.0625}$); (b) Mn-2N 共掺杂 ZnO ($Zn_{0.9375} Mn_{0.0625} O_{0.8750} N_{0.1250}$)

2.2 计算方法

本文主要基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理平面波超软赝势法, 采用 Materials Studio 6.0 程序包中的 CASTEP^[11] 软件包完成的. 计算中采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 方法处理电子与电子间的交换关联作用, 利用了 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE)^[12] 所提出的关联梯度修正泛函, 选取 O, Zn, N, Mn 的价电子组态为 O: $2s^2 2p^4$, Zn: $3d^{10} 4s^2$, N: $2s^2 2p^3$, Mn: $3d^5 4s^2$, 其他轨道电子视为芯电子进行计算. 在倒易

的 k 空间中, 平面波截断能 E_{cut} 选取为 400 eV , 计算使用 Monkhorst-Pack^[13] 方案来选择 k 网格点为 $4 \times 4 \times 3$, 自洽场精度设为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$. 几何优化要求原子间的相互作用力的不大于 0.03 eV/\AA , 原子的最大位移不大于 10^{-3} \AA , 单原子能量的收敛精度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 晶体内应力的收敛精度为 0.05 GPa , 优化使得四个参数均应达到或优于收敛标准.

3 结果与分析

3.1 掺杂 ZnO 体系的晶格结构及稳定性分析

N 原子作为 VA 元素, 由于其离子半径和 O 相近, 且作为受主能级距价带顶约为 110 meV ^[14], 是目前公认为实现 ZnO 薄膜 p 型掺杂较理想的受主元素. 但是由于 N 掺杂使体系的形成能升高, 体系不稳定, 掺杂浓度低, 所以单纯的掺杂 N 元素仅在一定程度上补偿了体系中的施主缺陷, 并没有真正实现 p 型导电. 与以往掺杂不同, Mn 作为过渡金属, 在氧化物中的固溶度较高. 为了考察 Mn 在掺杂体系稳定性, 分别对含有 N_O , Mn_{Zn} , $Mn_{Zn}-N_O$, $Mn_{Zn}-2N_O$ 的 ZnO 体系进行了几何结构优化, 优化后的晶格参数如表 1 所示. 从表 1 可以看出 a, c 的计算值通常会大于实验值, 这是 GGA 近似普遍会过高的估计体系的晶格参数, 这并不影响对体系的分析. c/a 为 1.614, 与以往的计算值基本一致^[15,16]. 通过观察掺杂 ZnO 体系 c 轴晶格常数的变化, 可以发现 N 原子掺杂的 ZnO 体系比单掺杂 Mn 原子的 ZnO 体系的晶格常数大, 这与实验结果相符合^[10], 造成这种现象的原因可能是, 掺杂 ZnO 体系中 O 离子和 N 离子的负电性减弱 (见表 2) 所应起的.

为了考察 N_O , Mn_{Zn} , $Mn_{Zn}-N_O$, $Mn_{Zn}-2N_O$ 存在的化学稳定性, 根据公式^[17]

$$E_f(D^q) = E_{tot}(D^q) - E_{tot}(\text{perfect}) + \sum_i n_i u_i + q(E_v + E_F), \quad (1)$$

公式中 D 为掺杂元素, $E_f(D^q)$ 表示含有掺杂元素的形成能, $E_{tot}(D^q)$ 表示含有掺杂元素的总能量, $E_{tot}(\text{perfect})$ 表示未掺杂体系的总能量, $\sum_i n_i u_i$ 反映的是缺陷形成过程中, 由于杂质原子数目的改变而导致的自由能改变. 比如, 替位掺杂中, 体系得

到一个Mn原子, 对应 $n_{Mn} = -1$, 与此同时, 体系失去一个Zn原子, 相应的 $n_{Zn} = +1$. u_i 是原子 i 的化学势, 由于化学势的取值与实验条件相关, 基于实验, u_i 取为掺杂ZnO体系中平均到每个原子 i 的能量. E_v 是价带顶能量, E_F 费米能级. q 为缺陷的电荷态, 而缺陷的电荷态是由局域载流子转移到非局域的库仑排斥力所造成的, $q(E_v + E_F)$ 反映的是形成非中性电荷态过程中, 由于释放或俘获电子而导致的自由能改变. 在实际的晶体中, ZnO体系满足非平衡半导体的电中性条件, 故在实际计算过程中电荷 q 设置为0, 以达到均匀的补偿背景电荷来满足体系的电中性条件. 所以, $q(E_v + E_F)$ 不予考虑. 计算的结果如表1所示, 计算得到 N_O 的形成能偏高, 体系不稳定, 掺杂浓度低, 因此单掺杂N比较困难. 计算得到的含有 $Mn_{Zn}-N_O$, $Mn_{Zn}-2N_O$ 的ZnO体系的形核能均低于含有 Mn_{Zn} 的ZnO体系和 N_O 的ZnO体系, 这说明Mn和N共同掺杂使得体系更加稳定. 相比之下 $Mn_{Zn}-2N_O$ 的ZnO体系具有更低的形成能, 这使得 $Mn_{Zn}-2N_O$ 能够比 $Mn_{Zn}-N_O$ 更稳定地存在于ZnO体系中. 所以Mn和N以1:2的比例掺杂时, 体系更加稳定. 根据后面的电荷密度分析可知这是由于Mn的掺杂使得N

原子和O原子的电负性减小, 从而减小了受主杂质N原子的形成能, 增强N原子和Zn原子间的相互作用力, 提高N原子的固溶度, 这对改善ZnO的p型掺杂起到一定的作用.

表1 体相及掺杂ZnO的晶格常数和杂质形成能 E_f

	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	E_f/eV
ZnO(实验值) ^[18]	3.258	5.220	1.602	—
ZnO(理论值) ^[19]	3.292	5.292	1.608	—
ZnO(计算值)	3.282	5.298	1.614	—
ZnO: N_O	3.271	5.321	1.626	1.419
ZnO: Mn_{Zn}	3.292	5.312	1.614	-6.838
ZnO: $Mn_{Zn}-N_O$	3.273	5.317	1.624	-6.937
ZnO: $Mn_{Zn}-2N_O$	3.266	5.320	1.629	-7.247

3.2 掺杂ZnO体系的电子结构分析

为了比较, 先计算本征ZnO以及N掺杂ZnO体系. 计算得到的本征态ZnO的带隙值为0.745 eV, 与以往的GGA计算结果相一致^[16,20], 但由于之前很多文献对此做过详细的分析, 故不做详细讨论. 从图2(a)和(b)能带结构图对比发现, 单掺杂N

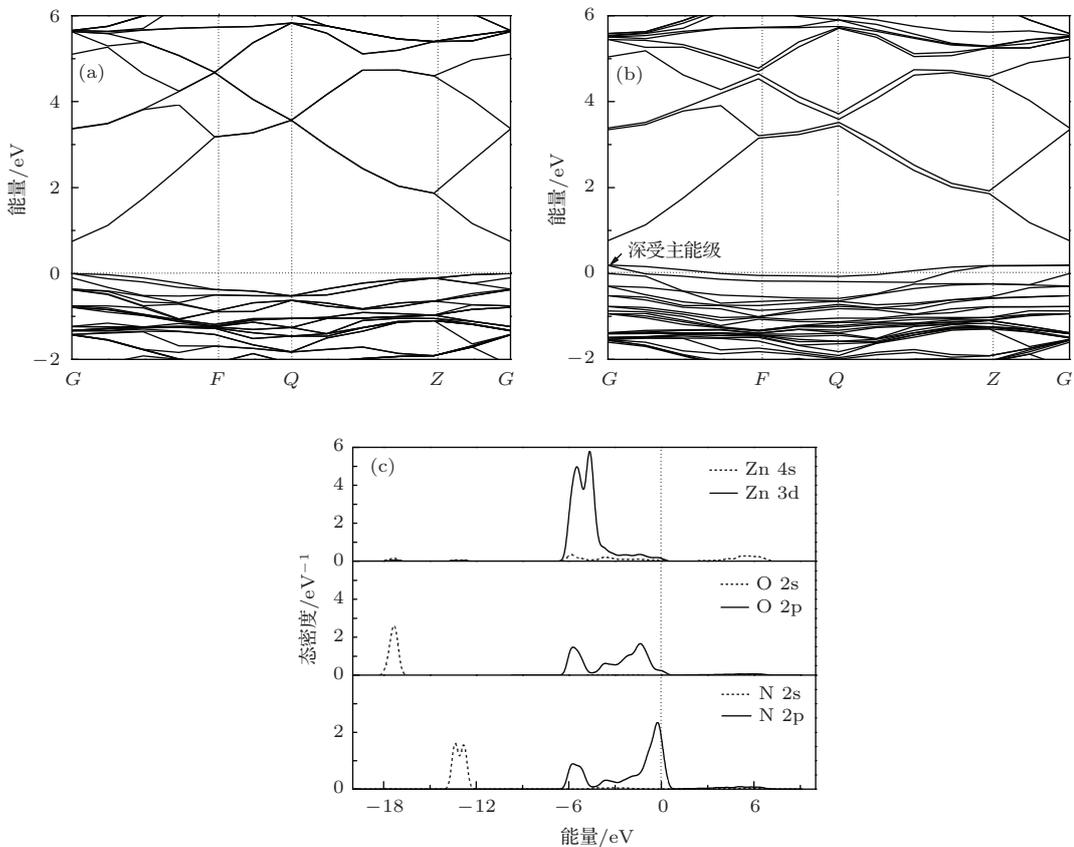


图2 (a) 本征ZnO能带结构; (b) N掺杂ZnO能带结构; (c) N掺杂ZnO分波态密度

后使得空穴束缚态很接近价带顶的电子束缚态, 不容易电离, 起复合中心的作用. 因此在费米能级附近形成了一条很窄的深受主能级, 使得空穴数增多, 局域性增强, 体系不稳定, 掺杂浓度低. 从图 2(c) 不难发现, 体系中的空穴主要是 N 的 2p 态提供的.

为了深入讨论施主受主掺杂和双受主掺杂对 ZnO(Mn,N) 体系的影响, 计算 Mn-N 共掺杂 ZnO 体系以及 Mn 和 N 以 1:2 比例共掺杂 ZnO 的能带结

构和态密度. 超晶胞构建模型如图 1 所示. 研究表明, 这种构型能使禁带中引入受主杂质能级, 费米能级附近出现杂质能级, 可以作为 p 型导电构型 [21]. 图 3 给出了单掺杂 N 的能带结构和共掺杂 ZnO:(Mn,N) 体系能带结构对比, 从中可以发现, 共掺后在价带顶和导带底之间的杂质态更加离域化, 形成空穴间的排斥力减弱, 空穴的有效质量变小, 因而 Mn-N 共掺杂 ZnO 体系有比 N 掺杂体系更浅的受主能级, 在费米能级附近形成轻空穴带.

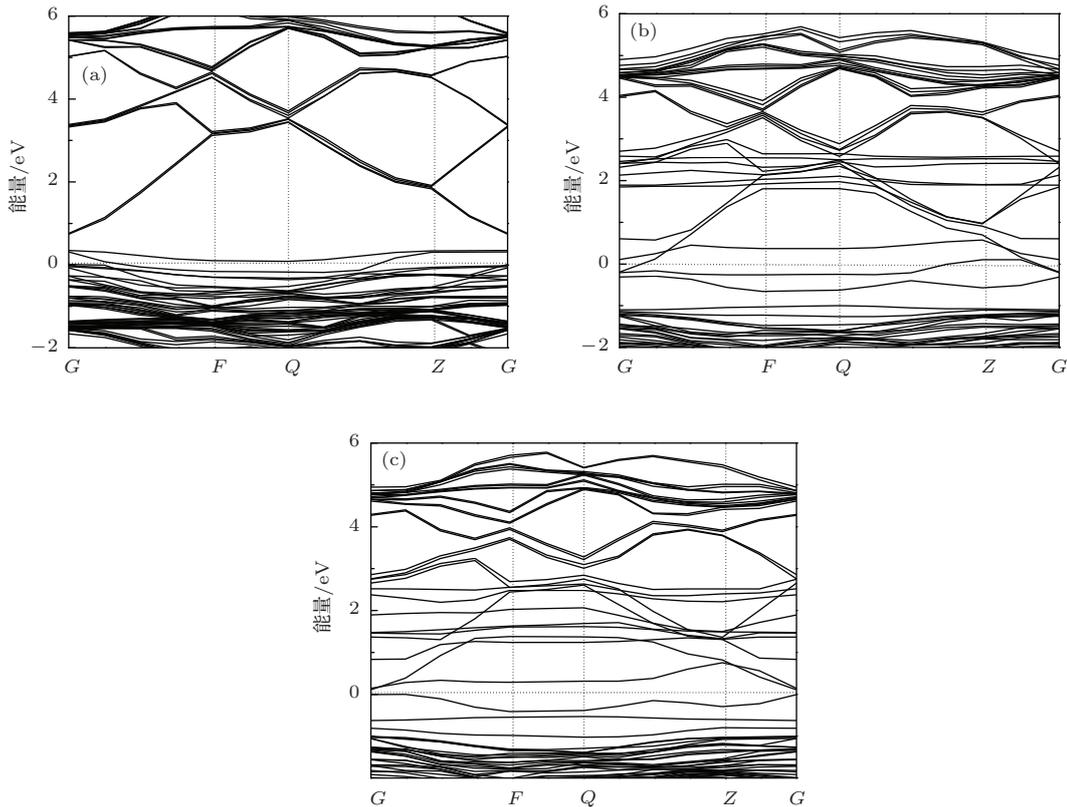


图 3 (a) N 掺杂 ZnO 能带结构; (b) Mn-N 共掺杂 ZnO 能带结构; (c) Mn-2N 共掺杂 ZnO 能带结构

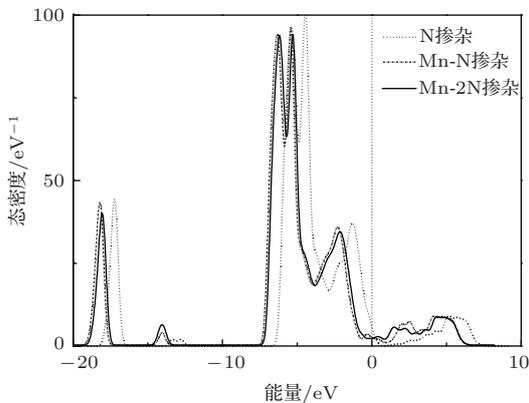


图 4 ZnO 掺杂体系总体态密度比较

从图 4 可以看出, ZnO:(Mn,N) 共掺体系的总

体态密度峰值有所较低, 费米能级附近的态密度变得更加弥散, 有更多的态密度穿越费米能级, 掺杂导致费米能级附近的态密度局域化程度比 N 共掺体系更弱, 使得空穴间的库仑作用力较弱, 共掺杂体系的形成能较低, 体系更加稳定. 同时, 对比发现, 共掺杂体系在 $-12.5 \sim -13.5$ eV 能量区间出现更高的峰值, 并且 Mn-2N 共掺杂时峰值最高. 根据共掺杂情况下的分波态密度图 5 和图 6 可知, 该峰主要来自于 N 2s 电子态. 而费米能级附近的峰值主要是由 N 2p 态和 O 2p 态杂化所形成. 图 5 和图 6 与图 4 对比可知, Mn 原子的 3d 态电子与 N 原子和 O 原子的 2p 态电子之间的轨道杂化增强, 轨

道重叠加剧,从而弱化了相互排斥作用,提高了杂质掺杂浓度,这与表2中得到的结论相一致.所以激活施主不是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[22].

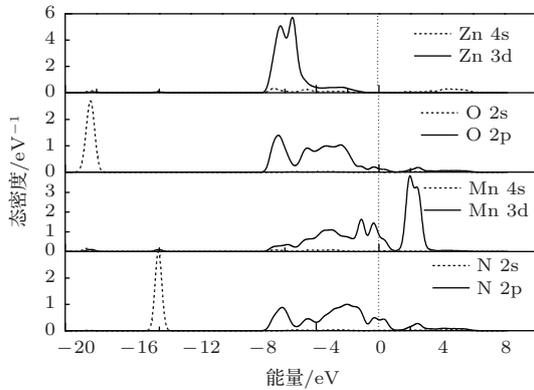


图5 Mn-N共掺杂ZnO的分波态密度.

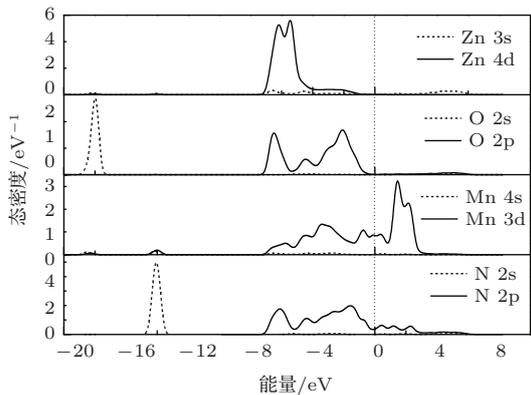


图6 Mn-2N共掺杂ZnO的分波态密度.

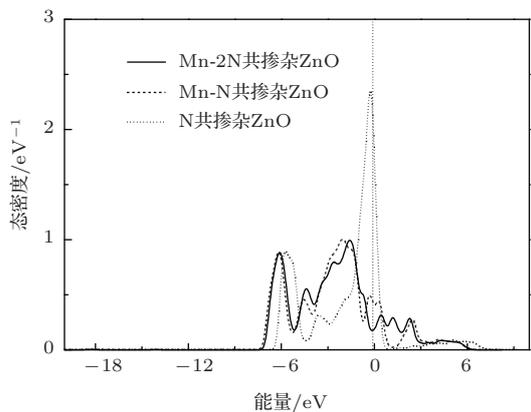


图7 三种掺杂ZnO体系下N原子的2p态的分波态密度比较

图7分别为三种掺杂ZnO体系下N原子的2p态的分波态密度,对比三种掺杂情况可以发现,在

费米能级附近,共掺杂体系中受主杂质N 2p态电子贡献的态密度更宽,因而费米能级附近的空穴更加离域化,形成轻空穴带,这意味着共掺杂更容易实现ZnO的p型特征.和N掺杂的ZnO相比,共掺杂ZnO在费米能级附近的态密度峰值显著下降,上价带区的态密度展宽,不再像N掺杂ZnO那样具有明显的局域性.由此可见,Mn和N共掺杂使得N原子的掺入更加容易,p型掺杂效应更加明显.此外,还可以发现,三种情况下,Mn-2N共掺杂ZnO的受主杂质N-2p态电子在费米能级附近的态密度更加弥散,有更多的态密度穿越Fermi能级,这意味着空穴更加离域,从而说明Mn-2N共掺杂更容易实现了p型ZnO.

3.3 掺杂ZnO体系的电荷密度分析

为了分析掺杂引起的电荷变化,计算掺杂体系的电荷分布,如表2所示.计算结果显示ZnO(N_O)体系中,邻近位Zn 3d和O 2p态将电子给N 2p态,使之成为一个负电荷中心,体现受主特性.ZnO(Mn_{Zn}-N_O)体系中,最近邻N的Zn原子的失电子能力稍有降低,次近邻位置基本不变.而N原子和Mn邻近的O原子的电负性均有所降低,这说明Mn和N以1:1的比例掺杂时,电子共有化运动加剧,参与Zn原子和N原子之间库仑作用力的电子数增加,从而改善了N掺杂的固溶度和掺杂结构的稳定性,同时降低了N的能级获得更小的离化能,提高载流子的迁移率.从ZnO(Mn_{Zn}-2N_O)体系的电荷分布来看,Mn在轨道上分布有6个价电子,使得Mn在化合态中通常体现+6价,相对于Zn的+2价而言,Mn的引入有可能对受主掺杂起到补偿作用.但是从整体来看,Mn的价电子平均0.68个发生了转移,低于Zn原子0.78的电子转移,这说明Mn的电负性比Zn原子大,从而对于ZnO材料而言,Mn的掺入对体系的电荷贡献不大,因此有利于p型导电.ZnO(Mn_{Zn}-N_O)体系与ZnO(N_O)掺杂体系对比发现,掺杂元素N的电负性减小,从而减小了受主杂质的形成能,提高掺杂浓度,这与表1中得到的结论是一致的.同时发现,ZnO(Mn_{Zn}-2N_O)体系中Mn原子的失电子能力减弱,这意味着ZnO(Mn_{Zn}-2N_O)体系中形成N-Mn-N型双受主类型的能级缺陷,使得轨道杂化加剧,电荷转移率提高,体系中载流子数更多,体系的p型化特征更明显.

表2 体相及掺杂 ZnO 体系电荷分布

	s	p	d	总计	电荷/ e
ZnO:Zn	0.49	0.72	9.97	11.18	0.82
O	1.86	4.96	0.00	6.82	-0.82
掺 N:Zn(最近邻 N)	0.52	0.76	9.94	11.22	0.78
Zn(次近邻 N)	0.52	0.75	9.95	11.23	0.77
O	1.86	4.95	0.00	6.81	-0.81
N	1.73	4.16	0.00	5.89	-0.89
Mn,N 共掺:Zn(最近邻 N)	0.51	0.77	9.96	11.24	0.76
Zn(次近邻 N)	0.51	0.75	9.96	11.23	0.77
O(最近邻 Mn)	1.86	4.91	0.00	6.78	-0.78
O(次近邻 Mn)	1.86	4.93	0.00	6.79	-0.79
N	1.71	4.13	0.00	5.85	-0.85
Mn	0.41	0.45	5.36	6.22	0.78
Mn,2N 共掺:Zn(最近邻 N)	0.49	0.76	9.96	11.21	0.79
Zn(次近邻 N)	0.51	0.75	9.96	11.22	0.78
O(近邻 Mn)	1.86	4.90	0.00	6.76	-0.76
N(1)	1.72	4.09	0.00	5.81	-0.81
N(1)	1.72	4.09	0.00	5.81	-0.81
Mn	0.39	0.48	5.44	6.32	0.68

4 结 论

利用密度泛函理论的平面波超软赝势法, 研究了 ZnO(Mn,N) 体系的晶格结构、形成能、态密度以及电荷密度. 计算结果表明: Mn 和 N 共掺杂 ZnO 体系比 N 单掺杂 ZnO 体系具有更低的杂质形成能和更高的化学稳定性, 因此更加适合掺杂. Mn 和 N 以 1:2 的比例掺杂时, 体系中形成双受主能级缺陷, 使杂质固溶度增大, 杂质形成能降低, 体系中载流子数增多, 体系更稳定, p 型化特征更明显. 此外, 研究发现 Mn 和 N 原子共掺杂 ZnO 体系中有更多的杂质态密度穿越费米能级, 在费米面附近受主 N 2p 的杂质态更宽, 形成轻空穴带. Mn 和 N 原子共掺杂 ZnO 体系时更多的杂质态密度穿越费米能级, 费米能级附近形成轻空穴带比较宽, 空穴间的排斥力减弱, 体系更加稳定. 与 Mn-N 掺杂体系相比, Mn-2N 共掺杂体系的受主杂质在费米能级附近的态密度更加弥散, 非局域化特征明显, 对 p 型掺

杂的实现有重要意义.

参考文献

- [1] Wang G P, Chu S, Zhan N, Liu Y Q, Chernyak L, Liu J L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 041107
- [2] Teng X Y, Wu Y H, Yu W, Gao W, Fu G S 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097105
- [3] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155205
- [4] Mohamed G A, Add EI-Moiz A B, Rashad M 2005 *Physica. B* **370** 158
- [5] Li P, Deng S H, Zhang X Y, Zhang L, Liu G H, Jiang Y 2010 *Commun. Theor. Phys.* **54** 723
- [6] Sun F, Shan C X, Wang S P, Li B H, Zhang J Y, Zhang Z Z, Zhao D X, Yao B, Shen, Fan X W 2010 *Applied Surface Science* **256** 3390
- [7] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H 2000 *Cryst. Growth* **214** 552
- [8] Li P, Deng S H, Zhang L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117102
- [9] 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

- [10] 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 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 168101 (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, 崔玉婷 2012 物理学报 **61** 168101]
- [11] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *Journal of Physics Condensend Matter* **14** 2717
- [12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Lett.* **77** 183865
- [13] Monkhorst H J, Park J D, Freeman D L 1979 *Solid State Canmunications* **29** 723
- [14] HAUSSON I S, SIMPSON J, WANG SY 1992 *Appl. Phys. Lett* **18** 2208
- [15] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 3318 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋 2008 物理学报 **57** 3318]
- [16] 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** 176105]
- [17] Janotti A, Walle C G V 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [18] Decremp S F, Datci F, Saitta A M, Polian A, Pascarelli S, DiCicco A, Itie J P, Baudelet F 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [19] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z, Hess A C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [20] Zuo C Y, Wen J, Zhu S L, Zhong C 2010 *Optical Materials* **32** 595
- [21] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta. Phys. Soc.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳, 曹全喜, 李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [22] Yuan D, Luo H F, Huang D H, Wang F H 2011 *Acta. Phys. Sin.* **60** 077101 (in Chinese) [袁焯, 罗华锋, 黄多辉, 王藩侯 2011 物理学报 **60** 077101]

First-principles study of Mn-N co-doped p-type ZnO*

Chen Li-Jing^{1)2)†} Li Wei-Xue^{1)2)‡} Dai Jian-Feng¹⁾²⁾ Wang Qing²⁾

1) (State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2) (School of Sciences, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(Received 27 March 2014; revised manuscript received 5 June 2014)

Abstract

Based on first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential density functional theory method, the lattice structure, formation energy, density of states and charge density of the ZnO:(Mn,N) system are calculated and studied theoretically. Results show that Mn and N co-doped ZnO system is more suitable for doping into a p-type system, for it has a lower impurity formation energy and higher chemical stability; Mn and N in a proportion of 1:2 doping system can effectively reduce the formation energy of the system and so it is more stable; when the system forms a double acceptor level defects, the p-type characteristic of the system is more obvious, for the solubility of impurities and the number of carriers in the system are increased. In addition, it is found that more impurities can go through the Fermi level density of states in the Mn-N co-doped system, while the 2p state density of N is widened and effective mass of holes is smaller and more delocalized. Moreover, compared with the Mn-N-doped system, the density of states of Mn-2N co-doped system is more dispersed near the Fermi level, and the non-localized characteristics are distinctive, thus it is expected to be a more effective means of p-type doping.

Keywords: first-principles, ZnO, p-type doping, density of states

PACS: 61.72.Bb, 71.51.Mb, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.63.196101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 1010RJZA045).

† Corresponding author. E-mail: ljchen1003@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: lwx@lut.cn