

## F, Na共掺杂p型ZnO的第一性原理研究

邓胜华<sup>†</sup> 姜志林

(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

(2013年11月1日收到; 2013年12月18日收到修改稿)

本文基于密度泛函理论 (DFT), 用第一性原理的方法, 计算了 ZnO 在掺杂 F 和 Na 情况下的电子态密度、有效质量和形成能, 研究分析了掺杂对 ZnO 的影响, 结果表明: 单掺 F 或 Na 并不能得到 p 型 ZnO; 而将 F 和 Na 共掺, 能够使 ZnO 表现出 p 型导电的倾向. 尤其当 F 和 Na 按 1:2 的原子比例共掺时, 能够获得 p 型 ZnO, 这可以为实验上制备 p 型 ZnO 提供参考依据.

**关键词:** 共掺杂, p 型 ZnO, 第一性原理, 态密度

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.Nc

**DOI:** 10.7498/aps.63.077101

## 1 引言

ZnO 是一种 II-VI 族宽禁带直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度约为 3.37 eV<sup>[1]</sup>, 激子束缚能为 60 meV, 具有十分优良的光电特性, 在紫外蓝光等领域应用广泛. 由于制备 ZnO 基光电器件需要性能稳定的 p 型 ZnO, 但天然 ZnO 通常会产生氧空位和锌间隙原子, 这些本征缺陷使 ZnO 呈 n 型导电性, 因此人们希望通过掺杂获得稳定的 p 型 ZnO. 目前关于 p 型 ZnO 的掺杂已有许多实验和理论研究, 掺杂方案有单掺和共掺, 其中单掺一般通过 VA 族元素例如 N<sup>[2,3]</sup>, P<sup>[4]</sup>, As<sup>[5]</sup> 和 Sb<sup>[6,7]</sup> 或者通过 I 族元素 Li<sup>[8]</sup>, Na<sup>[9]</sup> 等来实现; 而共掺杂<sup>[10]</sup> 主要是通过 N, P, As 等受主元素与 Al, Ga, In 等施主元素<sup>[11-14]</sup> 共掺, 使受主能级与施主能级的排斥作用降低, 从而达到 p 型掺杂的目的. 也有人从实验上以 F, Na 为靶材利用脉冲激光沉积的方法得到了 p 型 ZnO<sup>[15]</sup>. 然而高性能的稳定的 p 型 ZnO 薄膜却仍旧很难得到, 有关共掺杂 p 型 ZnO 的性质及微观机理并非十分清楚, 关于 F, Na 共掺杂对 ZnO 影响的理论研究尚未见到报道, 因此, 从理论上对其进行深入研究具有重要意义. 本文利用基于密度泛函

理论 (DFT) 的第一性原理<sup>[16]</sup> 的方法, 针对 F, Na 掺杂情况下的 ZnO 进行了具体理论计算和研究, 得到了有意义的结果.

## 2 模型构建与计算方法

理想的 ZnO 为六方纤锌矿的结构, 晶格常数  $a = b = 0.3249$  nm,  $c = 0.5206$  nm<sup>[3]</sup>. 本文研究所用晶胞是基于 ZnO 原胞建立的  $3 \times 3 \times 2$  超晶胞, 如图 1 所示. 掺杂时分别用 F, Na 取代 ZnO 中的 O, Zn, 图 2 显示了 F:Na 按 1:2 掺杂时的超晶胞结构.

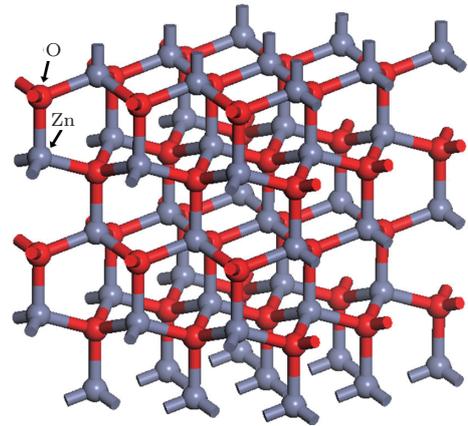


图 1 纯 ZnO 的超晶胞结构

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: shdeng@buaa.edu.cn

本文的计算工作以DFT为基础, 利用VASP<sup>[17]</sup>软件完成, 计算电子态密度和形成能利用了局域密度近似(LDA)<sup>[18]</sup>, 计算有效质量采用广义梯度近似(GGA)<sup>[19]</sup>, 布里渊区的能量和电荷密度的积分采用 $3 \times 3 \times 2$ 的 $k$ 网格点, 平面波截断能为510 eV, 原子间的相互作用力收敛条件为0.1 eV/nm.

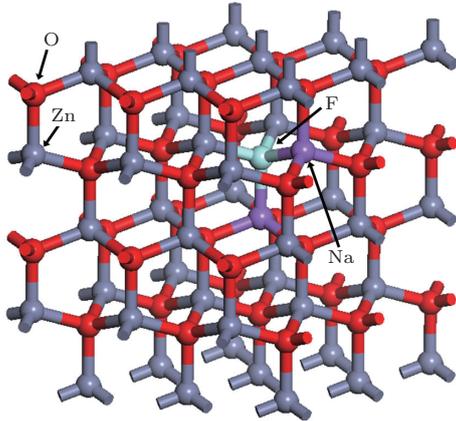


图2 F:Na=1:2 掺杂 ZnO 的超晶胞结构

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 电子态密度

为了研究F, Na掺杂对ZnO晶体结构的影响, 本文计算了不同掺杂情况下ZnO的能带结构、总电子态密度和分波态密度.

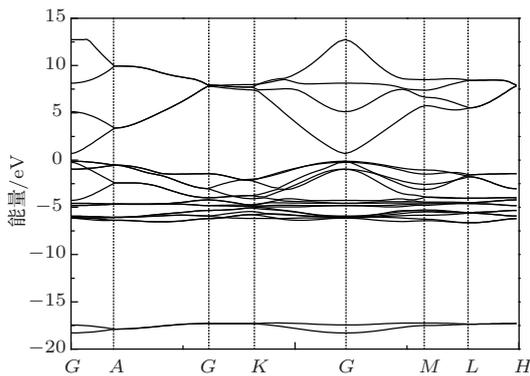


图3 纯 ZnO 的能带结构图

计算得到的纯 ZnO 能带结构图(如图3)表明, ZnO 是一种直接带隙半导体, 而且导带底和价带顶均分布在布里渊区的高对称点G处, 带隙为0.93 eV, 这和文献<sup>[20]</sup>的计算结果相符合; 图4给出了纯 ZnO 的总电子态密度和分波态密度(费米能已归

零), 结果与文献<sup>[21]</sup>相符合.

用F单掺杂后ZnO的总态密度和分波态密度如图5所示. 掺杂后带隙大小变为0.88 eV, 比掺杂前略为减小. 其价带主要由两部分组成, 其中一部分价带分布在-20 eV附近; 另一部分价带主要分布在-8 eV至-2 eV之间, 见图5(b), (c), 此部分主要由O的p态电子和Zn的d态电子贡献. 图5(d)表明F的p态电子主要集中在-9 eV附近, 由于F的电负性极强, 使得F的局域化现象十分明显. 综上所述, 由于F的掺入, 使得ZnO整个体系中Zn与O的相互作用减弱, 进一步导致体系的带隙减小.

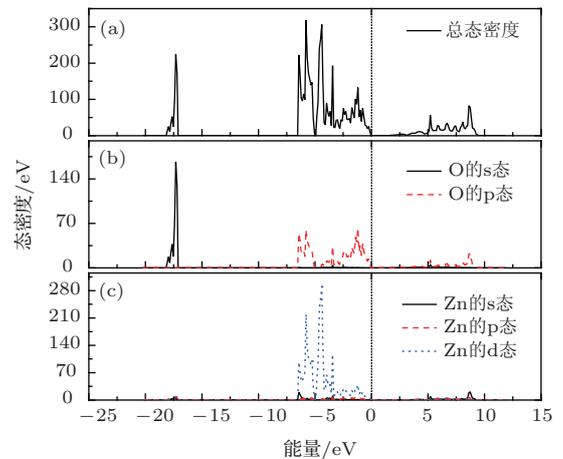


图4 纯 ZnO 态密度图 (a) 总态密度; (b) O 的分波态密度; (c) Zn 的分波态密度

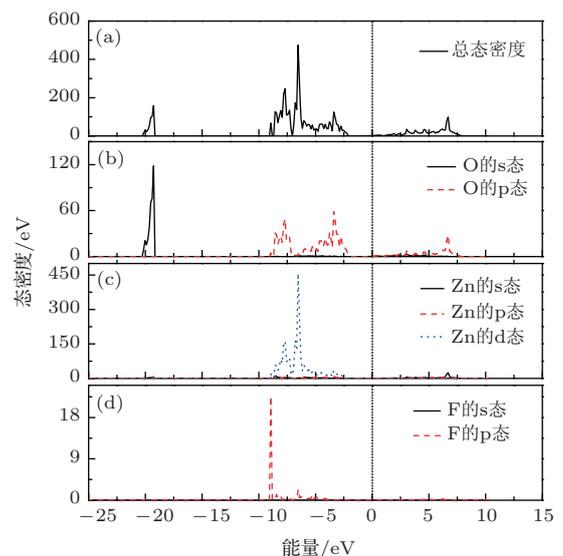


图5 F单掺杂 ZnO 态密度图 (a) 总态密度; (b) O 的分波态密度; (c) Zn 的分波态密度; (d) F 的分波态密度

图6为单掺Na后ZnO的总态密度和分波态密度. 掺Na后体系的带隙大小为0.86 eV, 费米能向

上移动进入导带,表现出n型导电倾向.由图6(b),(c)知,掺Na后Zn的d态电子局域性增强,这主要是由于Na和O的波函数重叠部分较多,Na的s态电子和O的p态电子共有化运动加强,对Zn的电子束缚增强造成的.另外图6(d)中Na的导带电子分布能级较宽,表明Na的掺入,使电子数增多,载流子浓度明显提高,n型导电性增强.

对比图4(a),5(a)与6(a)可以看出,用F或Na单独掺入ZnO,均使得费米能向上移动,受主能级变深,因而不易得到p型ZnO.

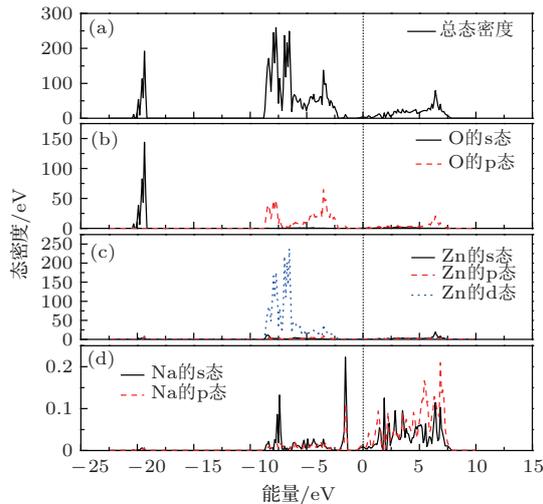


图6 Na单掺杂ZnO态密度图 (a)总态密度;(b)O的分波态密度;(c)Zn的分波态密度;(d)Na的分波态密度

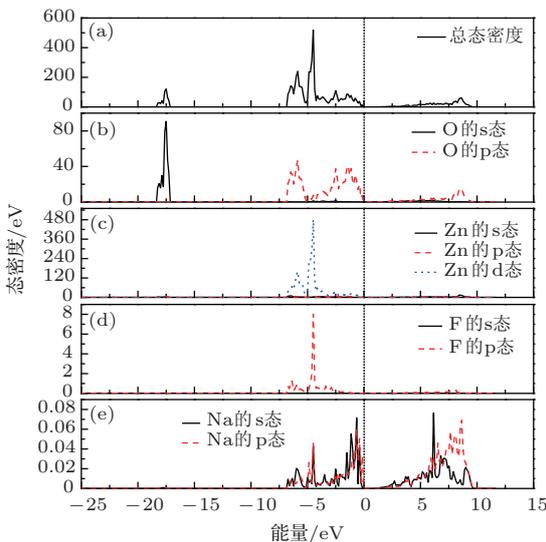


图7 F:Na=1:1共掺杂ZnO态密度图 (a)总态密度;(b)O的分波态密度;(c)Zn的分波态密度;(d)F的分波态密度;(e)Na的分波态密度

然而当用F和Na共掺杂时,情况则会发生变化,可以使ZnO表现出p型导电的倾向,且掺杂

比例不同,ZnO的p型导电性也不同.图7、图8、图9分别给出了F和Na按1:1,1:2,1:3的原子比例共掺杂后ZnO的态密度.

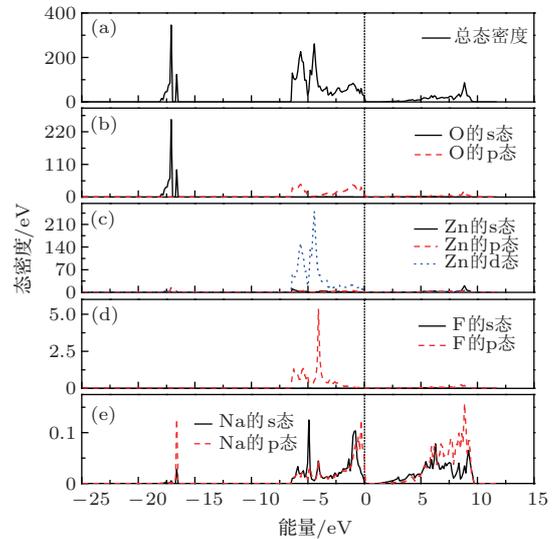


图8 F:Na=1:2共掺杂ZnO态密度图 (a)总态密度;(b)O的分波态密度;(c)Zn的分波态密度;(d)F的分波态密度;(e)Na的分波态密度

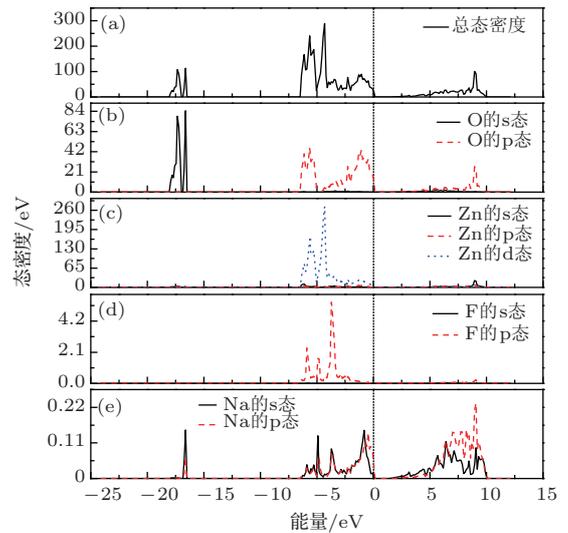


图9 F:Na=1:3共掺杂ZnO态密度图 (a)总态密度;(b)O的分波态密度;(c)Zn的分波态密度;(d)F的分波态密度;(e)Na的分波态密度

当F:Na以1:1掺入ZnO中时,带隙大小为0.87 eV,与纯ZnO相比,略微减小,价带电子更容易受激发进入导带,电子-空穴浓度略有增加;费米能向下移动,接近价带,如图7(a)所示.其上价带在-5 eV附近,局域化现象非常明显.由图7(b)—(e)可知,ZnO中掺杂了激活施主元素Na后,使得F的p态电子与Zn的d态电子杂化增强,重叠加剧,相互

之间的排斥作用减弱,提高了受主的掺杂浓度,但是由于F强烈的电负性,仍然使得ZnO的上价带局域化现象非常明显,所以尚不能得到p型ZnO;但当ZnO中F和Na掺杂比例提高为1:2时,带隙大小为1.09 eV,带隙变大,而费米能则向下移动,并且进入了价带(见图8(a)),表明ZnO此时具有了p型导电性.分析图8(b)—(e)可知,在-5 eV附近,由于Na的s态电子的激活作用,Zn的d态电子和F的p态电子局域性减弱,价带展宽,相互间的排斥作用减弱.与此类似,当F:Na为1:3时,费米能也向下进入了价带,带隙则增大至1.21 eV(见图9),此时掺杂体系也具有p型导电的倾向.

### 3.2 有效质量

为了深入研究p型ZnO的物理性质,有必要计算和分析其有效质量.纯ZnO中电子有效质量由下式[22]给出:

$$\frac{1}{m_i} = \frac{\partial^2 E}{\hbar^2 \partial k_i^2}, \quad (1)$$

其中 $m_i$ 代表有效质量, $i$ 代表 $x, y, z$ 三个方向, $x$ 和 $y$ 对应布里渊区的GM方向, $z$ 则对应GA方向, $E$ 代表能带能量, $k_i$ 代表布里渊区的坐标.采用GGA计算得到的有效质量只取绝对值.纯ZnO的有效质量如表1所示,表中 $c$ 代表导带, $m_0$ 为电子的静止质量.表1中同时列出了其他作者的实验和计算结果,以作对比.

表1 纯ZnO电子的有效质量

有效质量	GGA的计算结果/ $m_0$	LDA的计算结果/ $m_0$ [23]	实验结果/ $m_0$ [23]
$m_{cx}$	0.22	0.21	0.24
$m_{cz}$	0.19	0.18	0.21

由表1可知,与文献[23]的计算结果对比,本文用GGA得到的纯ZnO中有效质量与实验结果更符合.

对于掺杂后的ZnO,由于导带底位于布里渊区的中心,因此需要考察其相应的电导有效质量,电导有效质量 $\bar{m}$ 的计算公式为[22]

$$\frac{1}{\bar{m}} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_x} + \frac{1}{m_z} \right), \quad (2)$$

其中 $m_x, m_z$ 分别代表 $x, z$ 方向电子的有效质量.

表2列出了F和Na按照不同比例共掺杂后ZnO的电导有效质量.当F和Na共同掺入到ZnO中时,不同掺杂比例对应的电导有效质量 $\bar{m}$ 不同.

随着激活施主Na掺入比例的提高, $\bar{m}$ 相应减小,更利于电子的迁移,进而增强掺杂体系的导电性,提高p型ZnO的电导率.

表2 共掺杂ZnO的电导有效质量

有效质量	F:Na=1:1 共掺杂/ $m_0$	F:Na=1:2 共掺杂/ $m_0$	F:Na=1:3 共掺杂/ $m_0$
$m_x$	0.84	0.50	0.46
$m_z$	8.74	3.77	3.19
$\bar{m}$	1.20	0.70	0.64

### 3.3 形成能

通过形成能可以得知掺杂元素的固溶度和半导体中载流子的密度.形成能 $E_f$ 由下面公式给出:

$$E_f = E_T(\text{doped}) - E_T(\text{perfect}) - \sum_i n_i \mu_i, \quad (3)$$

其中 $E_f$ 为杂质形成能, $E_{T\text{doped}}$ 为掺杂后晶体的总能, $E_{T(\text{perfect})}$ 为未掺杂晶体的总能, $n_i$ 为超晶胞中增加或减少的原子 $i$ ( $i$ 可以是O, Zn, F, Na)的个数(增加为正,减少为负), $\mu_i$ 为原子 $i$ 所对应的化学势.

表3 掺杂ZnO的形成能

掺杂原子	形成能/eV
F	4.59
Na	-3.01
F:Na=1:1	-0.44
F:Na=1:2	-3.80
F:Na=1:3	-2.98

本文采用LDA计算得到纯ZnO的形成能为-3.29 eV,和实验值-3.6 eV[24]相当;当F和Na以不同比例共掺杂时,对应的ZnO形成能见表3.从表3可知,当F:Na为1:1, 1:3时,形成能均较大,而F和Na按1:2共掺时,形成能最小,为-3.80 eV,此时对应的固溶度和电子浓度较高,比较容易获得固溶度较好的p型ZnO.

综合电子态密度、有效质量和形成能的分析,可以得知,按F:Na=1:2进行共掺有利于获得稳定的p型ZnO.

## 4 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,计算了F, Na共掺杂情况下ZnO的电子态密

度、有效质量和形成能, 研究分析了掺杂对 ZnO 的影响, 结果表明: 单掺 F 和 Na 都难以获得 p 型 ZnO. 将 Na 和 F 共掺时, 可以使掺杂后的 ZnO 表现出 p 型导电的倾向, 尤其当 F:Na 以 1:2 比例共掺时, 有效质量较小, ZnO 中的载流子更易于迁移和参与导电; 电子分布区间分散, p 型导电性增强; 特别是此时形成能最小, 有利于 Na 和 F 掺入 ZnO 中, 比较容易实现 p 型掺杂. 因此, 将 F:Na 按 1:2 的比例共掺, 可以获得性能较好的 p 型 ZnO, 这可以为实验上制备 p 型 ZnO 提供参考依据.

感谢北京航空航天大学物理科学与核能工程学院王金龙博士的讨论和北京航空航天大学高性能计算中心的支持.

### 参考文献

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao Z, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [2] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, Jones R L, Eason D B, Cantwell G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1830
- [3] Vispute R D, Talyansky V, Choopun S, Sharma R P, Venkatesan T, He M, Tang X, Halpern J B, Spencer M G, Li Y X, Slamanca-Riba L G, Lliadis A A, Jones K A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 348
- [4] Li Y J, Heo Y W, Kwon Y, Lp K, Pearton S J, Norton D P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 072101
- [5] Vaithianathan V, Lee B T, Chang C H, Asokan K, Kim S S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 112103
- [6] Wang G P, Chu S, Zhan N, Lin Y Q, Chernyak L, Liu J L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 041107
- [7] Friedrich F, Sieber L, Klimm C, Klaus M, Genzel C, Nickel N H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 131902
- [8] Zhang Z, Knutsen K E, Merz T, Kuznetsov A Y, Svensson B G, Brillson L J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 042107
- [9] Lin S S, He H P, Lu Y F 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 093508
- [10] Yamamoto T, Katayama Y H 1999 *J. Appl. Phys.* **38** 166
- [11] He H P, Zhuge F, Ye Z Z, Zhu L P, Wang F Z, Zhao B H, Huang J Y 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 023503
- [12] Yun E J, Park H S, Lee K H, Nam H G, Jung M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 073507
- [13] Li W J, Fang L, Qin G P, Ruan H B, Kong C Y, Zheng J, Bian P, Xu Q, Wu F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167701 (in Chinese) [李万俊, 方亮, 秦国平, 阮海波, 孔春阳, 郑继, 卞萍, 徐庆, 吴芳 2013 物理学报 **62** 167701]
- [14] Zuo C Y, Wen J, Bai Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047101
- [15] Liu H B, Pan X H, Ding P, Ye Z Z, He H P, Huang J Y 2012 *Mate. Lett.* **80** 175
- [16] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Meta.* **31** 107
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 261906
- [21] Imai Y, Watanabe A, Shimono I 2003 *J. Mater. Electron: Mater. Electron* **14** 149
- [22] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2011 *The Physics of Semiconductors* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p11, p105 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2011 半导体物理学 (北京: 电子工业出版社) 第 11, 105 页]
- [23] Janotti A, Van D E, Chris G 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 126501
- [24] Oshikiri M, Lmanaka Y, Aryasetiawan F, Kido G 2001 *Physics B* **298** 472

# First-principles study on p-type ZnO codoped with F and Na\*

Deng Sheng-Hua<sup>†</sup> Jiang Zhi-Lin

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

( Received 1 November 2013; revised manuscript received 18 December 2013 )

## Abstract

The first-principles calculations based on the density functional theory have been performed to investigate the doping behaviors of Na and F dopants in ZnO. It turns out from the calculated results of the band structure, density of states, and effective masses that in the F mono-doping case, the impurity states are localized and the formation energy is up as high as 4.59 eV. In the Na mono-doping case, the impurity states are delocalized and the formation energy decreases as low as  $-3.01$  eV. One cannot obtain p-type ZnO in both instances. On the contrary, in the Na-F codoping case, especially when the ratio of F and Na is 1:2, the Fermi-level shifts to the valence bands, the corresponding effective masses are small ( $0.7m_0$ ) and the formation energy is the lowest ( $-3.55$  eV). These may indicate the formation of p-type ZnO having a good conductivity.

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

**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.Nc

**DOI:** [10.7498/aps.63.077101](https://doi.org/10.7498/aps.63.077101)

---

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [shdeng@buaa.edu.cn](mailto:shdeng@buaa.edu.cn)