

# First-Principles Investigation of Electronic Structure and Optical Properties in N-S Codoping ZnO

Hongduo Hu<sup>1</sup>, Lanli Chen<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronics and Information Engineering, Huangshi Polytechnic College, Huangshi

<sup>2</sup>Key Laboratory for Optoelectronics and Communication of Jiangxi Province, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang

Email: [chenlanli@126.com](mailto:chenlanli@126.com)

Received: Apr. 6<sup>th</sup>, 2014; revised: Apr. 28<sup>th</sup>, 2014; accepted: May 6<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

To analyze the electronic structures and optical properties of pure-ZnO and N-S codoped ZnO, the defect formation and ionization energy, density of states, conductivity, dielectric constant and adsorption coefficient of various complexes were calculated by the first-principles calculation methods based on Density Functional Theory (DFT). It is found that 3N-S codoping in ZnO not only enhances N acceptor solubility, but also leads to shallower acceptor energy, demonstrating that 3N-S codoping can obtain a high-quality and more stable p-type ZnO. Furthermore, as the incorporation of N atoms is increasing, the ionization energies of the complexes are sharply decreasing, and the conductivity of the system is enhanced. In addition, the calculation of the dielectric functions and adsorption spectrum shows that 3N-S codoped ZnO has interesting characteristic in the low-energy region. We expect that this theory study might be helpful for the experimental results.

## Keywords

Codoping, First-Principles, Conductivity, Electronic Structure, Optical Properties, ZnO

---

## N-S共掺ZnO的电子结构和光学性质的第一性原理研究

胡宏铎<sup>1</sup>, 陈兰丽<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>黄石职业技术学院信息工程系, 黄石

<sup>2</sup>江西科技师范大学江西省通信与光电子重点实验室, 南昌

Email: [chenlanli@126.com](mailto:chenlanli@126.com)

收稿日期: 2014年4月6日; 修回日期: 2014年4月28日; 录用日期: 2014年5月6日

## 摘要

为了分析纯净ZnO和N元素的掺入对S掺杂ZnO的电子结构和光学性质的影响, 基于密度泛函理论采用第一性原理计算方法, 我们研究了各种复合体的缺陷形成能、离化能、态密度、导电率、介电函数和吸收系数。结果发现: 3N-S共掺ZnO不仅能提高N受主溶解度, 而且可以引起浅受主能级。这表明3N-S共掺能够得到高质量稳定p型ZnO。同时, 随着N原子的增加, 体系的离化能迅速降低, 而体系的导电率增强。另外, 通过对介电函数和吸收系数的计算, 结果表明3N-S共掺ZnO在低能区有非常奇特的特性。希望不久我们的理论结果能够为实验提供理论依据。

## 关键词

共掺, 第一性原理, 导电率, 电子结构, 光学性质, ZnO

## 1. 引言

由于 ZnO 在室温下具有 3.4 eV 的宽带隙和 60 meV 的大激子束缚能等特性, 导致 ZnO 在电子和光学材料中得到广泛应用。因此, ZnO 是继 GaN 后在短波长范围内半导体材料又一取代物。然而, 纯净 ZnO 表现为 n 型特征, 而由于自补偿作用、高离化能, 以及低的溶解度, 导致 p-型特征的 ZnO 是非常难制备。因此, 很多研究组采用很多不同的方法去解决这个问题。首先, 很多研究组采用单掺的方法得到 p 型 ZnO。例如: Ag[1]和 N[2]。后来 Yamamoto, T[3]建议使用共掺的方法能够解决 p 型 ZnO 制备过程中的不同极性的问题。因此, 很多小组使用不同的掺杂元素采用共掺方法实现 p 型 ZnO, 例如: N-Mg[4], N-B[5], 以及 N-Zr[6]。同时, Wei 等人[7]报道 N-S 共掺 TiO<sub>2</sub> 能够得到吸收边的红移和它的高催化活性是与在紫外区强吸收合成效应有关, 而且, N-S 共掺能引起红移现象、氧空位的出现和表面催化。另外, Wen 等人[8]发现 N-F 共掺 ZnO 导致浅受主能级, 并形成 p 型 ZnO。然而, 至今, 对于 N-S 共掺 ZnO 的电子结构和光学性质的全面研究还甚少。因此, 对 N-S 共掺对 p 型 ZnO 电学性质和光学性质的研究是非常有必要的。

## 2. 计算方法和计算模型

### 2.1. 计算方法

所有的计算工作都是基于密度泛函理论的第一性原理计算程序即在 Vienna Abinit Simulation Package(VASP)[9] [10]代码采用密度泛函理论。采用的交换关联势为广义梯度近似(GGA)。计算参数设置情况: 采用网格为  $5 \times 5 \times 3$  的 Monkhorst-park 特殊 k 点对整个布里渊区求和, 平面波截断能为 450 eV。所有的原子全部弛豫直到原子之间的力低于 0.01 eV/Å。通过第一性原理在总能最小的情况选择最优化结构。为了得到可靠的结果, 在结构优化基础上进行静态计算。

## 2.2. 计算模型

在本文中, 构建包含 32 个原子的  $2 \times 2 \times 2$  纯净 ZnO 的超晶胞。三种掺杂体系分别为 N-S, 2N-S 和 3N-S 复合体。各种模型如图 1 所示。其中: (a) 纯净 ZnO; (b) N-S 体系, 一个 N 原子替代一个 O 原子, 一个 S 原子替代另外的一个 O 原子; (c) 2N-S 体系, 两个 N 取代 2 个 O 原子, 一个 S 原子替代另外的一个 O 原子; (d) 3N-S 体系, 3 个 N 原子取代 3 个 O 原子, 一个 S 取代另外的一个 O 原子。通过优化纯净 ZnO 的结构, 计算得到的晶格常数为:  $a = 3.281 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.281 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.277 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.608$ , 这和实验结果[2]相吻合。各种体系的晶格常数和离化能如表 1 所示。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 缺陷形成能和离化能

除了一些众所周知的英文缩写, 如 IP、CPU、FDA, 所有的英文缩写在文中第一次出现时都应该给出其全称。文章标题中尽量避免使用生僻的英文缩写。

在平衡生长条件下, 对于缺陷  $D$  在带电荷  $q$  的形成能  $\Delta H_f(D, q)$  能表示为[11]:

$$\Delta H_f(D, q) = \Delta E(D, q) + \sum n_i \Delta \mu_i + qE_F \quad (1)$$

其中  $\Delta E(D, q) = E_{tot}(D, q) - E_{tot}(\text{ZnO}) + \sum n_i \mu_i + qE_{VBM}$ 。  $E_{tot}(D, q)$  是含有缺陷  $D$  在带电荷  $q$  下的超晶胞的总能量;  $E_{tot}(\text{ZnO})$  是纯净 ZnO 的总能量;  $n_i$  是  $i$  元素的个数, 当  $i$  加入体系时,  $n_i$  为负; 当替换时,  $n_i$  为正;  $\mu_i$  是  $i$  的化学势;  $E_F$  是费米能级, 其变化范围为  $(0, 3.4 \text{ eV})$ ;  $E_{VBM}$  为纯净 ZnO 相对于价带顶的能量。

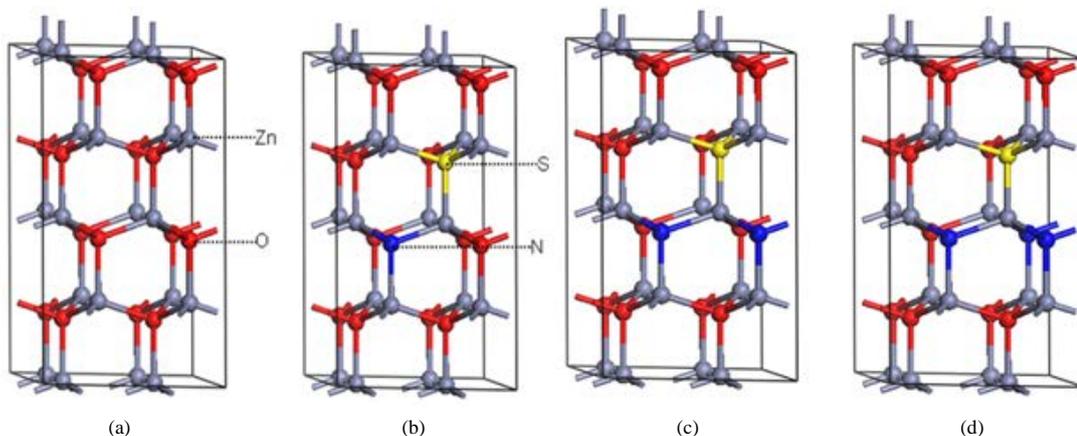


Figure 1. The supercell structures of pure-ZnO and N-S codoped ZnO

图 1. 纯净 ZnO 和各种掺杂体系的超晶胞

Table 1. System resulting data of standard experiment

表 1. 各种体系的晶格常数和离化能

System	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$c/a$	$\epsilon(0^-)/\text{eV}$
Pure-ZnO	3.281	5.277	1.608	-
N	3.271	5.302	1.621	0.33
N-S	3.306	5.358	1.621	0.72
2N-S	3.288	5.379	1.636	0.51
3N-S	3.286	5.376	1.635	0.30

量； $\Delta\mu_i$  是  $i$  参考其元素结合的变化的化学势，小于零。为了保持稳定的 ZnO 复合体，避免其他复合体的生成，应该满足以下关系式：

$$\Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{O}} = \Delta H_f^{\text{ZnO}} \quad (2)$$

$$\Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{S}} = \Delta H_f^{\text{ZnS}} \quad (3)$$

其中  $\Delta H_f^{\text{ZnO}}$ ， $\Delta H_f^{\text{ZnS}}$  分别是 ZnO，ZnS 的形成焓。

离化能为当缺陷  $D$  带电荷  $q$  时的形成能和当缺陷  $D$  带电荷  $q'$  时的形成能相等时的费米能级就是离化能。因此，离化能可以这样计算[11]：

$$\varepsilon_D(q/q') = [\Delta E(D, q) - \Delta E(D, q')] / (q' - q) \quad (4)$$

图 2 为采用 NO 作为掺杂源不同体系不同生长条件下的形成能。在两种生长条件：(a) 在富 O 条件下： $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$ ， $\Delta\mu_{\text{Zn}} = -3.449$  eV， $\Delta\mu_{\text{N}} = 0.751$  eV， $\Delta\mu_{\text{S}} = -3.442$  eV；(b) 在富 Zn 条件下： $\Delta\mu_{\text{Zn}} = 0$ ， $\Delta\mu_{\text{O}} = -3.449$  eV， $\Delta\mu_{\text{N}} = 4.2$  eV， $\Delta\mu_{\text{S}} = -5.767$  eV。从公式(1)得知：斜率代表电荷数。从图中知，每种复合体的离化能是交点。化学势是和两种生长条件有关。

在富 O 条件下，我们发现费米能级  $E_f$  移向价带顶，N-S 复合体的形成能最低，这表明 N-S 很容易掺入体系中，同时表明 N-S 共掺杂能够提高 N 的溶解度。然而，N-S 复合体的离化能为 0.72 eV(如表 1 所示)，这个离化能比 N 单掺(0.34 eV)高。因此，我们得出结论：N-S 复合体不能制备良好的 p 型 ZnO。

然而，在富 Zn 条件下，情况刚好相反。当费米能级接近价带顶时，3N-S 复合体的形成能在所有复合体中最低，这表明：3N-S 复合体最容易形成，而且溶解度也很好。同时，3N-S 的离化能为 0.3 eV 比 N 单掺杂(0.34 eV)低，这表明 3N-S 掺杂能够提高 N 原子的活性，能够制备 p 型导电率的 ZnO。因此，我们预测 3N-S 复合体很可能提高 p 型 ZnO 的导电率。

### 3.2. 电子结构和导电率

首先，我们计算了各种复合体的导电率。各种复合体的总态密度如图 3 所示。我们在 orgin8.0 里使

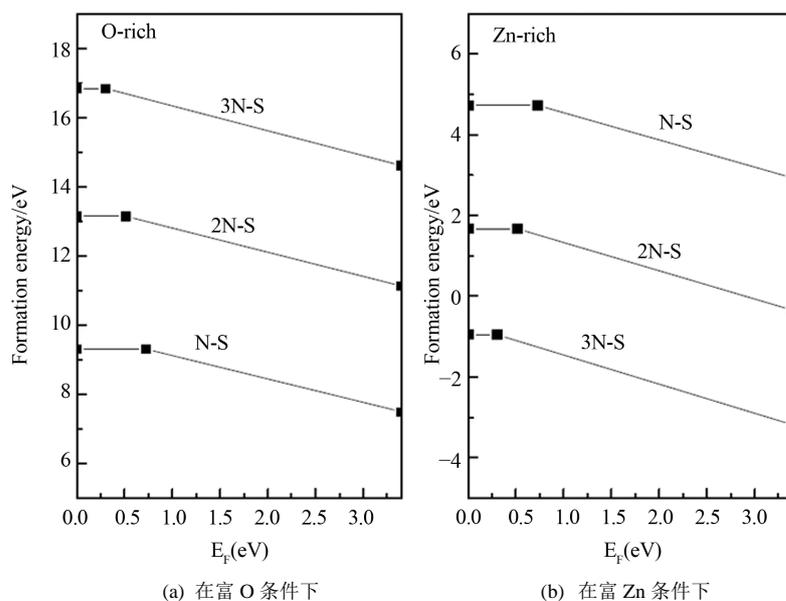


Figure 2. Formation energies of N-S codoping complexes  
图 2. N-S 掺杂 ZnO 的形成能

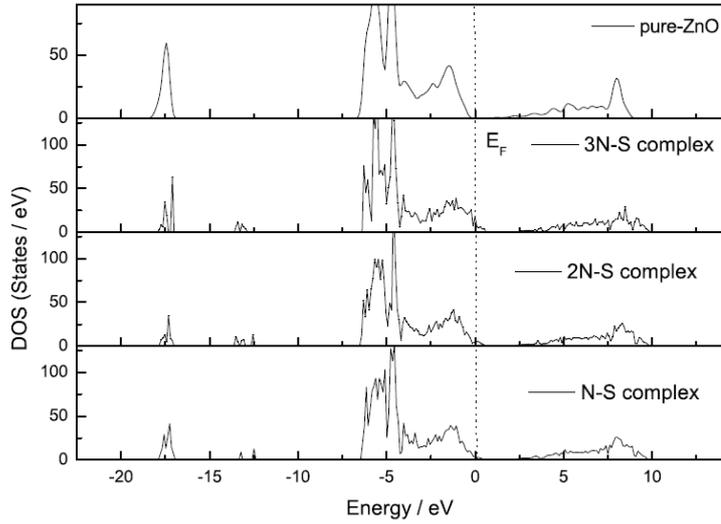


Figure 3. TDOS of varies complexes  
图 3. 各种复合体的总态密度

用积分计算了从费米能级到价带顶的面积，即为空穴数。通过计算得到 N-S, 2N-S, 3N-S 复合体的空穴数分别为 1.0628、1.7363、3.6644。我们发现随着掺杂物浓度的提高，空穴数也增多。需要指出的是：半导体的导电性不仅由载流子数决定，还取决于其平均自由时间。根据固体物理理论，平均自由时间与杂质浓度成反比关系，即  $\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}$ 。在这里，我们对 N-S, 2N-S, 3N-S 复合体计算的掺杂浓度分别为  $4.9598 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7.4511 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $9.9276 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。由于我们考虑的体系呈现为 p 型，则空穴导电率[12]为：

$$\sigma_i = \frac{p_i q^2 \tau_i}{m_h^*} \quad (5)$$

其中  $m_h^*$  为空穴有效质量； $p_i$  为空穴掺杂浓度； $q$  电荷数； $\tau_i$  平均自由时间； $\sigma_i$  导体的导电率。因此各种复合体的导电率之比可以这样计算。设置 N-S, 2N-S, 3N-S 复合体的导电率分别为  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ 、 $\sigma_3$ ，则有：

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{p_2 q^2 \tau_2 / m_h^*}{p_1 q^2 \tau_1 / m_h^*} = \frac{1.7363 \times 4.9598}{1.0628 \times 7.4511} = 1.0875,$$

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{p_3 q^2 \tau_3 / m_h^*}{p_2 q^2 \tau_2 / m_h^*} = \frac{3.6644 \times 7.4511}{1.7363 \times 9.9276} = 1.5834.$$

很明显，从以上结果得出： $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ 。因此，我们得出结论：3N-S 共掺杂可以提高 p 型 ZnO 的导电率。

接着，为了进一步细致分析 3N-S 复合体，计算了 3N-S 复合体的分波态密度。如图 4 所示。价带被分成 3 部分：上价带从 -6.37 到 0.49 eV 主要由 N-2p 态、S-3p 态、Zn-3d 态和 O-2p 态决定；中间价带从 -13.51 到 -12.76 eV 这个范围内主要是由 N-2s 态和 S-3s 态贡献。然而，最低价带在 -17.81 到 -16.92 eV 范围内主要是由 O-2s 态决定。然而，导带部分主要是由 Zn-4s 态贡献。

### 3.3. 光学性质

图 5(a) 为 3N-S 复合体和纯净 ZnO 的介电函数的虚部。在计算中主要考虑电场垂直于 c 轴(Elc-axis)

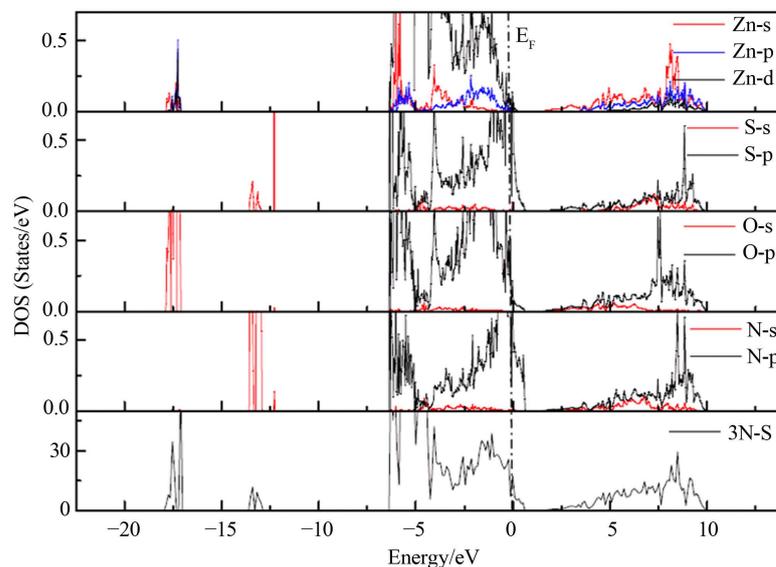


Figure 4. PDOS of 3N-S complex

图 4. 3N-S 复合体的分波态密度

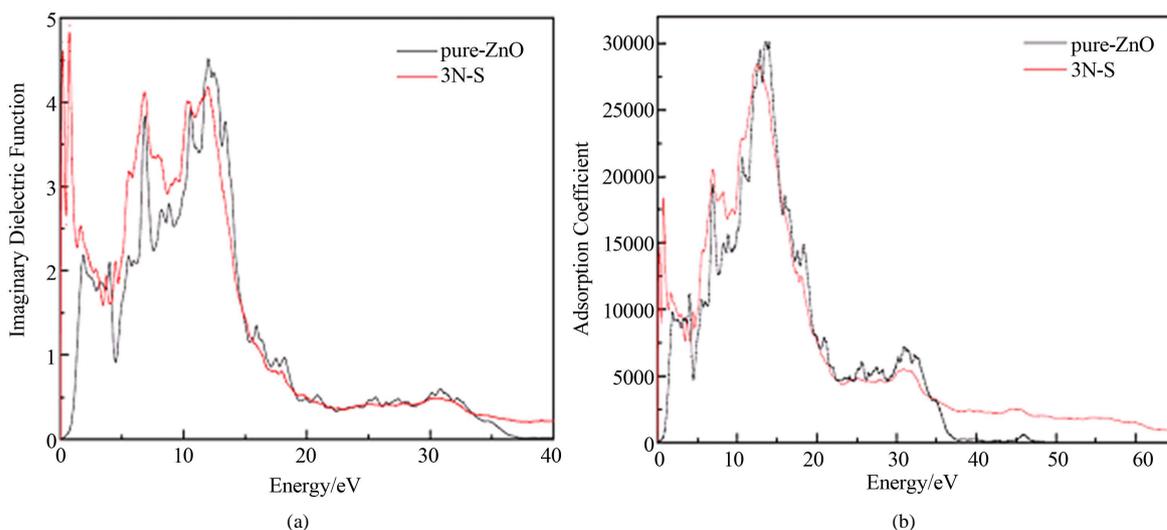


Figure 5. (a) Imaginary dielectric function; (b) Adsorption coefficient

图 5. (a) 介电函数的虚部; (b) 吸收系数

的情况。我们知道，介电函数的虚部与电子激发有关。从图中得到，纯净 ZnO 有 5 个介电峰分别为 1.83、3.97、6.85、10.58 及 11.99 eV。第一个介电峰主要是 Zn-4s 态和 O-2p 态之间的跃迁。第二、三和第四个介电峰都主要来自于 Zn-3d 态和 O-2p 态的跃迁。而第五个介电峰来自于 Zn-3d 态和 O-2s 态的跃迁。这个结论和 Sun Jian[13]的结果相吻合。

然而，对于 3N-S 复合体，如图 5 所示，同样也有 5 个介电峰，分别为：0.21、0.79、6.82、10.37 及 11.99 eV。在 0.21 eV 处出现一个新的介电峰，主要是由 Zn-4s 态与 N-2p 态、S-2p 态的电子跃迁引起的。在 0.79 eV 的介电峰，主要是由 Zn-3d 态与 N-2p 态的电子跃迁引起的。在 6.82 eV 的介电峰，主要是由 Zn-3d 态与 O-2p 态的电子跃迁引起的。第四个介电峰主要来自于 Zn-3d 态与 O-2p 态、N-2p 态、S-2p 态之间的跃迁。在 11.99 eV 的介电峰，主要是由 Zn-3d 态与 O-2s 态的电子跃迁引起的。和纯净 ZnO 相比，

3N-S 复合体的介电峰在一定程度上向低能方向移动,而在高能方向上的峰值强度基本保持不变。同时需要指出的是,在低能方向出现一个新的介电峰,而且强度很大。主要是由 N 和 S 的高掺杂缺陷浓度引起。通过跟前面计算的电子结构对比,发现:3N-S 复合体在费米能级附近有很多的 N-2p 占据态,这导致 N-2p 占据态比 O-2p 态多。因此,新出现的峰值在低能区提高了强度。这就是 3N-S 共掺杂 ZnO 在低能区有明显特性。这主要是由于较高的杂质浓度形成的。另外,由于 S 杂质的引入,使得原子间的相互吸引作用增加,从而导致了 Zn-4s 态在导带底被拉低,同时在价带的量子态提高。这一切导致了在低能区出现奇特的特性。

为了更好地理解 3N-S 复合体的光学性质,我们计算了纯净 ZnO 和 3N-S 复合体的吸收系数。如图 5(b) 所示。纯净 ZnO 的吸收边为 0.71 eV,这与我们前面计算的能隙相一致[14]。而 3N-S 共掺杂在低能区导致光吸收边的增加。同时,发现在 0.74 eV 处出现一个新的尖锐的吸收峰。另外,我们发现 3N-S 复合体的吸收峰向低能方向移动,这一结果与态密度图 4 相一致。

#### 4. 结论

基于密度泛函理论的第一性原理计算,分析了 N-S 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质。计算结果表明:3N-S 复合体不仅能提高 N 受主的溶解度,而且可以得到浅受主能级。这有利于得到高质量稳定 p 型 ZnO。同时,通过计算光学性质发现:3N-S 复合体在低能区有奇特的特性。我们希望我们的理论研究在不久的将来能通过实验来证实。

#### 参考文献 (References)

- [1] Wan, Q.X., Xiong, Z.H., Dai, J.N., Rao, J.P. and Jiang, F.Y. (2008) First-principles study of Ag-based p-type doping difficulty in ZnO. *Optical Materials*, **30**, 817-821.
- [2] Xu, W.Z., Ye, Z.Z., Zhou, T., Zhao, B.H., Huang, J.Y., et al. (2004) Low-pressure MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as the dopant source. *Journal of Crystal Growth*, **265**, 133.
- [3] Yamamoto, T. and Katayama-Yoshida, H. (1999) Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO. *Journal of Applied Physics*, **38**, L166.
- [4] Chen, L.L., Xiong, Z.H., Wan, Q.X. and Li, D.M. (2010) Realization of p-type ZnO by (nN, Mg) codoping from first-principles. *Optical Materials*, **32**, 1216-1222.
- [5] Xiong, Z.H., Chen, L.L., Zheng, C.D., et al. (2010) A pathway to p-type conductivity in (nN, B)-codoped ZnO. *Scripta Materialia*, **63**, 1069-1072.
- [6] Duan, X.-Y., Zhao, Y.-J. and Yao, R.-H. (2008) Pushing p-type conductivity in ZnO by (Zr, N) codoping: A first-principles study. *Solid State Communications*, **147**, 194.
- [7] Wei, F.Y., Ni, L.S. and Cui, P. (2008) Preparation and characterization of N-S codoped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 135-140.
- [8] Wen, J., Zuo, C.Y., Xu, M., Zhong, C. and Qi, K. (2011) First-principles investigation of electronic structure and optical properties in N-F codoped ZnO with wurtzite structure. *European Physical Journal B*, **80**, 25-30.
- [9] Kresse, G. and Hafner, J. (1994) *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, **47**, 558.
- [10] Kresse, G. and Furthemuller, J. (1996) Efficiency of *ab-initio* total energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, **54**, 11169.
- [11] Yan, Y.F. and Wei, S.H. (2008) Doping asymmetry in wide-bandgap semiconductors: Origins and solutions. *Physica Status Solidi (b)*, **245**, 641-652.
- [12] Huang, K. and Han, N.Q. (1985) Solid state physics. Higher Education Press, Beijing.
- [13] Sun, J., Wang, H.T., He, J.L. and Tian, Y.J. (2005) *Ab initio* investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Physical Review B*, **71**, 125132.
- [14] Chen, L.L., Xiong, Z.H., Wan, Q.X., et al. (2010) First-principles calculations for geometrical structures and electronic properties of nN-Mg codoped ZnO. *Proceedings of SPIE*, **7658**, 76581M.