

# Ag 掺杂 ZnO 的第一性原理计算\*

万齐欣 熊志华 饶建平 戴江南 乐淑萍 王古平 江风益†

(南昌大学材料科学研究所, 教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法对 Ag 掺杂 ZnO 的几何结构、杂质形成能和电子结构进行了比较系统的研究. 研究表明, 掺 Ag 导致晶格膨胀; 在 ZnO 晶格中, 杂质 Ag 最可能以替代 Zn 位出现, 此时将形成一个深受主能级. 文中的计算结果与其他研究者的实验结果相吻合.

**关键词:** ZnO; Ag; 第一性原理; 电子结构

**PACC:** 7115M; 7115H; 7320A

**中图分类号:** TN304. 02

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)05-0696-05

## 1 引言

II-VI 族半导体 ZnO 是继 GaN 材料之后又一起引起人们广泛关注的宽禁带直接带隙化合物半导体材料, 是制备紫外光电器件的优选材料. 特别是 ZnO 薄膜的光泵浦近紫外受激发射现象的发现<sup>[1,2]</sup>, 使得这一领域备受科研人员的关注, 成为光电子等领域的又一研究热点. 但是, 由于 ZnO 存在较多本征施主缺陷, 会对受主掺杂产生自补偿作用, 并且受主杂质固溶度很低, 使得 p 型 ZnO 很难获得. 众所周知, 要制备 p 型半导体材料, 必须通过受主掺杂才能实现. Ag 就是 p 型 ZnO 的一种可供选择的掺杂元素. 然而, 到目前为止, 还没有人报道用 Ag 作为受主掺杂获得较好的 p 型 ZnO<sup>[3-6]</sup>. 1991 年, Kanai<sup>[7]</sup> 曾报道通过实验测量得到 Ag 在 ZnO 中的能级位置位于导带底以下 0.23eV, 是深受主能级. 但是, 2002 年, Gruzintsev 等人<sup>[8]</sup> 在研究掺 Au, Ag 和 Cu 的 ZnO 薄膜的发光特性时, 却发现 Ag 的受主能级在价带顶 0.20eV 处. 由此可见, 实验测得 Ag 在 ZnO 中的能级位置还存在着争议, 因此有必要在理论上进一步澄清 Ag 在 ZnO 中的能级位置及存在方式, 以便为实验制备 p 型 ZnO 提供正确的理论指导.

本文应用第一性原理的计算方法, 系统地研究了 Ag 掺杂 ZnO 的几何结构、杂质形成能和电子结构.

## 2 计算理论和方法

本文的计算基于密度泛函理论, 采用第一性原理赝势法 (pseudopotentials method). 在 Kohn-

Sham 能量泛函形式中, 电子之间的交换关联能是以电子密度的泛函形式给出的. 本文的交换关联势采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA). 赝势法是指将每个原子的内层核心电子及原子核的库仑作用简化为离子对价电子的赝势作用  $V_{ion(r)}$ , 由于忽略了核心电子存在, 使得价电子在原子核附近变得平滑, 因而, 可以用较少的平面波来构造电子波函数, 从而使计算量大幅下降. 计算过程中, 我们选择了投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 赝势. 计算程序包选用 VASP (vienna ab initio simulation package) 代码<sup>[9,10]</sup>.

理想的 ZnO 晶体是六方纤锌矿结构, 属于 P63mc 空间群, 每个原胞有 4 个原子. 我们采用由 32 个原子组成的超晶胞 (图 1). 计算过程中, 平面波切断能  $E_{cut}$  为 520 eV, 布里渊区 K 点网格取为  $5 \times 5 \times 3$ . 再增大平面波切断能和 K 点数体系总能收敛达到 1meV/atom. 我们的计算得到, 晶格常数理论值为  $a = 0.3249\text{nm}$  和  $c/a = 1.608$ , 它们和实验值  $a = 0.324\text{nm}$  和  $c/a = 1.60$ <sup>[11]</sup> 非常吻合. 我们对原胞中的离子位置以及原胞的体积都进行了弛豫计算, 当原子的受力小于 0.1eV/nm 时, 弛豫停止.

本文计算了 Ag 在 Zn 位、O 位以及间隙位三种构型的杂质形成能  $E_f$ . 计算公式为<sup>[12]</sup>:

$$E_f = E_{\text{ZnO:Ag}} - E_{\text{ZnO}} - nE_{\text{Ag}} + mE_{\text{Zn}} + \frac{k}{2}E_{\text{O}_2}$$

其中  $E_{\text{ZnO:Ag}}$  是掺 Ag 的 ZnO 体系总能;  $E_{\text{ZnO}}$  是未掺杂的 ZnO 体系总能;  $E_{\text{Ag}}$  和  $E_{\text{Zn}}$  分别是 Ag 和 Zn 体材料的能量;  $E_{\text{O}_2}$  为固态氧分子的能量;  $n$ ,  $m$  和  $k$  分别是掺杂 Ag、替位 Zn 和 O 的个数.

\* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2003AA302160) 和电子信息产业发展基金 (批准号: 2004125) 资助项目

† 通信作者. Email: jiangfy@ncu.edu.cn

2006-10-18 收到, 2006-12-15 定稿

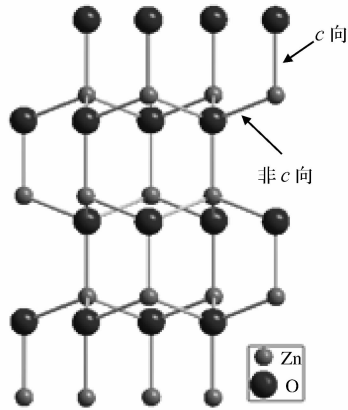


图 1 ZnO 超晶胞  
Fig.1 Supercell of ZnO

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 晶体结构

我们对 Ag 在 O 位、Zn 位和间隙位的 ZnO 进行了结构优化,计算结果列于表 1 中.由表 1 不难发现,当掺入 Ag 后,掺杂体系的键长在相同方向上均比本征 ZnO 的键长有所增加,ZnO 的晶格常数以及  $c/a$  比值都比本征的要大.这表明 ZnO 超晶胞体积发生膨胀.我们认为,Ag 掺杂导致超晶胞体积膨胀的主要原因有二:其一是掺杂离子和主离子的半径差异所导致.当 Ag 占据 Zn 位时,  $Ag^+$  (0.126nm) 离子半径比  $Zn^{2+}$  (0.074nm) 离子半径大;当 Ag 占据 O 位时,虽然  $Ag^+$  (0.126nm) 离子半径比  $O^{2-}$  (0.132nm) 离子半径小,但是,此时 Ag 离子与它周围的 Zn 离子产生静电排斥,使二者间距增大,最终使得键长增大;当 Ag 处在间隙位时,与近邻原子发生强烈的排斥作用,导致晶胞体积的明显膨胀.其二是由于 Ag—O 键较 Zn—O 键更长.从表 1 还可以明显看出,在 Ag 杂质的三种构型中,Ag 代替 Zn 位的 Ag—O 键长最短,这表明该种形式的掺杂使得 Ag—O 间相互作用最强,因此 Ag 代替 Zn 位是最稳定的掺杂形式.

表 1 几何优化晶胞参数值 nm

Table 1 Crystal parameters of geometry optimization nm							
本征 ZnO		Ag 代替 Zn 位		Ag 代替 O 位		Ag 在间隙位	
Zn-O	Zn-O	Ag-O	Ag-O	Zn-Ag	Zn-Ag	Zn-Ag	Ag-O
c 向		非 c 向		c 向		非 c 向	
键长	0.1899	0.2432	0.2097	0.2659	0.2284	0.2817	0.4044
$a$	0.2349	0.3294		0.3311		0.3296	
$c/a$	0.1608	0.1623		0.1638		0.1724	

三种构型的杂质形成能见表 2.表中数据显示,Ag 占据 Zn 位和间隙位的形成能小于 Ag 占据 O

位的形成能.因此,在 ZnO 中掺入 Ag 时,Ag 出现在替位 Zn 位可能性最大,这也说明 Ag 代替 Zn 位是最稳定的掺杂形式,出现的几率最大,这与实验上较多报道相一致<sup>[13,14]</sup>. Ag 占据间隙位的形成能与 Ag 占据 Zn 位的形成能比较接近,因此,Ag 也有一定的几率占据间隙位,这与实验上 Ag 占据 Zn 替位和间隙位的报道相吻合<sup>[15]</sup>.由于 Ag 在 O 位的形成能相对较大,出现这种构型的可能性就比较小.

表 2 Ag 占据间隙位、O 位和 Zn 位的形成能 eV

Table 2 Formation energies of Ag on the interstitial site, the oxygen site and the zinc site eV

形成能	间隙位	O 位	Zn 位
$E_f$	4.303	6.167	3.451

#### 3.2 电子结构

为分析掺杂对 ZnO 电子结构的影响,本文计算了掺 Ag 的 ZnO 体系的态密度.作为对比,我们首先计算了 ZnO 晶体的分波态密度(见图 2).从图可知,ZnO 的价带在低能端(-6.50~ -4.40eV)的贡献主要来源于 Zn 的 3d 电子,并有少部分 O 的 2p 电子的贡献;ZnO 的价带在高端(-4.40~ -0.20eV)的贡献主要来源于 O 的 2p 电子,并有少部分 Zn 的 3d 电子的贡献.ZnO 的导带部分是 Zn 的 4s 电子和 O 的 2p 电子的共同贡献.

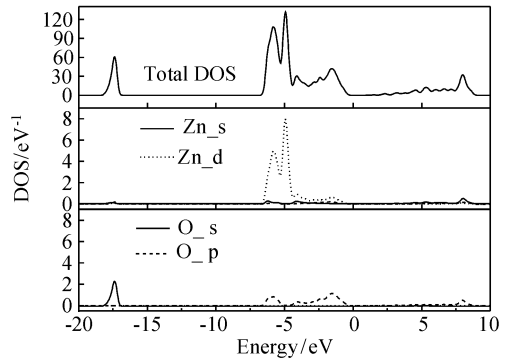


图 2 ZnO 的态密度  
Fig.2 DOS of ZnO

ZnO 的能带结构见图 3(a),其价带顶和导带底的位置同在 G 点,是典型的直接带隙半导体能带结构.本文计算的 ZnO 带隙值为 0.917eV,略优于 Karazhanov 等人<sup>[16]</sup>最近报道的结果 0.804eV.但是,理论计算值还是远远小于实验值(ZnO 的  $E_g = 3.37eV$ ),这是由于用第一性原理计算的禁带都普遍偏低的原因所致<sup>[17]</sup>.主要是计算中过高地估计了 Zn3d 电子的能量,造成 Zn3d 电子与 O2p 电子相互作用的增大,结果使得价带带宽增大,带隙偏低.但是,仅采用 GGA 模型并不会影响对电子结构的

分析<sup>[18,19]</sup>.

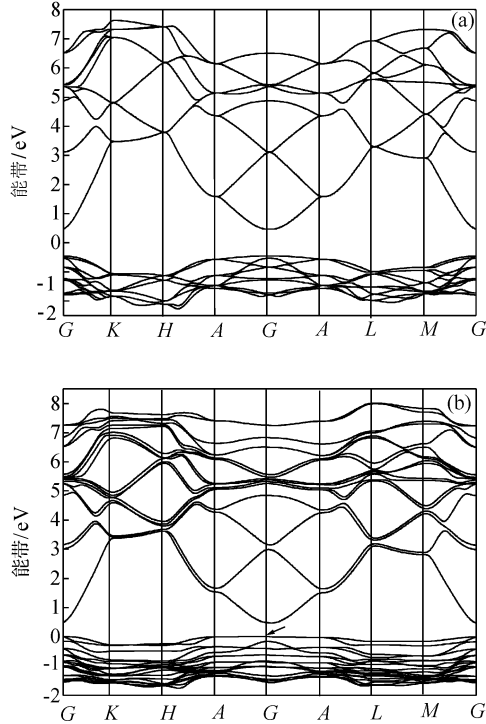


图 3 ZnO(a)和 Ag 占据 Zn 位(b)时的能带结构图  
Fig.3 Band structure of ZnO (a)and Ag on the Zn site (b)

图 3(b)为 Ag 占据 Zn 位的能带结构图.从能带图可以看出,由于杂质 Ag 的掺入导致靠近价带顶处(如箭头所指)出现了杂质能级(受主能级),该能级距价带顶 0.444eV,为深受主能级,因此在价带中形成空穴需要较大的激活能,致使空穴的浓度很低,p 型 ZnO 难以形成.本文认为,这是 p 型 ZnO 通过 Ag 掺杂较难获得的原因之一.

图 4 给出了 ZnO,Ag 占据 Zn 位(Ag<sub>Zn</sub>)和间隙位(Ag<sub>i</sub>)的态密度图以及相应的带隙附近的放大图,费米能级设为零.由于 Ag 在 O 位时的形成能很大,因此,Ag 在 O 位出现的可能性非常小,所以,我们没有给出它的态密度图.从图可见,与 ZnO 的态密度相比较,Ag 占据 Zn 位的态密度在费米能级附近出现了一个杂质峰(图 4(b)有 \* 号处),即在带隙中引入了受主能级,且该能级距离价带顶为 0.444eV,因此它为深受主能级,这与文献上报道的实验结果相吻合<sup>[20]</sup>;而 Ag 占据间隙位的态密度在导带底附近出现了一个杂质峰(图 4(b)有 \* 号处),在带隙中引入了施主能级.

为进一步分析杂质电子对态密度的贡献,我们给出了 Ag 占据 Zn 位和间隙位的分波态密度.对于 Ag 占据 Zn 位的情况,如图 5 所示,图中给出了将 Ag 掺入 ZnO 的 Zn 位时的总态密度和分波态密度

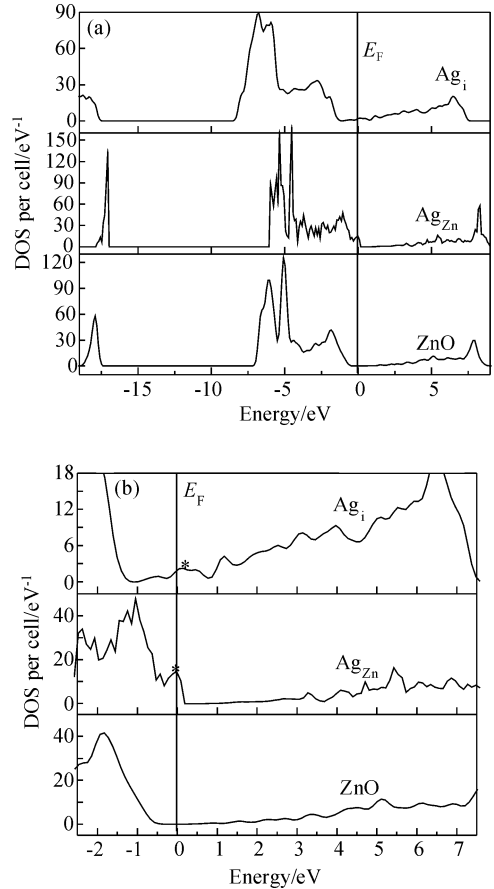


图 4 ZnO,Ag 占据 Zn 位和间隙位的态密度图(a)和带隙附近的放大图(b)  
Fig.4 DOS of ZnO, Ag on the Zn site and the interstitial site (a) and amplified curve near the band gap (b)

的对比图.Ag 4d 电子和 O 2p 电子轨道的重叠,从而在价带顶出现了图 4(b)有 \* 号所指出的受主杂质峰;对于 Ag 占据间隙位的情况,如图 6 所示,图中给出了将 Ag 掺入 ZnO 间隙位时的总态密度和分波态密度的对比图.Ag5s 电子填充了导带底部,多余载流子-电子的出现在费米能级附近引入了

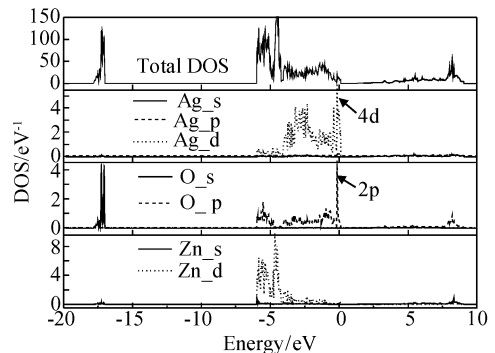


图 5 Ag 占据 Zn 位时的态密度  
Fig.5 DOS of Ag on the Zn site

施主能级. 因此, 我们认为当 Ag 掺入 ZnO 时, Ag 占据替位 Zn 形成受主后, 由于 Ag 占据间隙位的形成能与 Ag 占据替位 Zn 的形成能比较接近, 因此使得 Ag 在间隙位出现的几率较大, 形成施主, 此时 Ag5s 电子的引入, 将会对 Ag 占据替位 Zn 引入的空穴进行补偿, 从而降低了空穴浓度, 这可能是掺 Ag 较难获得 p 型 ZnO 的另一个原因.

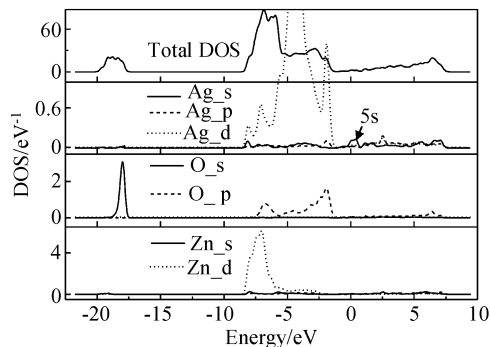


图6 Ag 占据间隙位时的态密度

Fig.6 DOS of Ag on the interstitial site

## 4 结论

本文应用第一性原理研究了 Ag 掺杂 ZnO 体系. 研究表明, 掺 Ag 会导致 ZnO 的体积膨胀. 通过对 Ag 在 Zn 位、O 位和间隙位的形成能的计算, 发现当 Ag 掺入 ZnO 时, Ag 占据 Zn 的稳定性和几率最大; Ag 也有部分几率占据间隙位; 而 Ag 占据 O 位的几率很小. 分析掺杂体系态密度发现, Ag 代替 Zn 位时, 出现了一个深受主能级; 当 Ag 占据 Zn 位时, Ag 在间隙位是以施主杂质存在的, 从而会造成对受主杂质的自补偿. 因此, 单纯的 Ag 掺杂较难获得 p 型 ZnO 材料.

## 参考文献

- [1] Tang Z K, Wang G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3270
- [2] Chen Y, Tuan N T, Segawa Y, et al. Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1469
- [3] Kang H S, Ahn B D, Kim J H, et al. Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 202108
- [4] Li Duan, Lin Binxia, Zhang Weiying, et al. Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 232110
- [5] Zhao Songqing, Zhou Yueliang, Zhao Kun, et al. Violet luminescence emitted from Ag-nanocluster doped ZnO thin films grown on fused quartz substrates by pulsed laser deposition. *Physica B*, 2006, 373: 154
- [6] Jeong S H, Park B N, Lee S B, et al. Structure and optical properties of silver-doped zinc oxide sputtered films. *Surface & Coating Technology*, 2005, 193: 340
- [7] Kanai Y. Admittance spectroscopy of ZnO crystals containing Ag. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30 (9A): 2021
- [8] Gruzintsev A N, Volkov V T, Khodos I I, et al. Luminescent properties of ZnO films doped with group-IB acceptors. *Thin Films*, 2002, 31(3): 234
- [9] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metal. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558
- [10] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculation using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169
- [11] Su Hongbo, Dai Jiangnan, Pu Yong, et al. Effect of growth temperature on properties of ZnO thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(7): 1221 (in Chinese) [苏宏波, 戴江南, 蒲勇, 等. 生长温度对 ZnO 薄膜性能的影响. *半导体学报*, 2006, 27(7): 1221]
- [12] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B. Role of embedded clustering in dilute magnetic semiconductor: Cr doped GaN. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 256404
- [13] Xu Jin, Zhang Ziyu, Zhang Yang, et al. Effect of Ag doping on optical and electrical properties of ZnO thin films. *Chin Phys Lett*, 2005, 22(8): 2031
- [14] Wahl U, Rita E, Correia J G, et al. Lattice sites of implanted Cu and Ag in ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 2006, 39: 229
- [15] Fan J, Freer R. The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors. *J Appl Phys*, 1995, 77(9): 4795
- [16] Karazhanov S Zh, Ravindran P, Kjekshus A, et al. Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides. *J Appl Phys*, 2006, 100(4): 043709
- [17] Wei S H, Zunger A. Role of metal d states in II-VI semiconductors. *Phys Rev B*, 1988, 37: 8958
- [18] Schroer P, Kruger P, Pollmann J. First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS. *Phys Rev B*, 1993, 47: 6971
- [19] Vogel D, Kruger P, Pollmann J. Ab initio electronic structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction corrected pseudopotentials. *Phys Rev B*, 1995, 52: R14316
- [20] Lee Hyunyoung, Ko Hangju, Yao Takafumi. Effect of Ag photodoping on deep-level emission spectra of ZnO epitaxial films. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(4): 523

## First-Principles Calculation of ZnO Doped with Ag<sup>\*</sup>

Wan Qixin, Xiong Zhihua, Rao Jianping, Dai Jiangnan, Le Shuping,  
Wang Guping, and Jiang Fengyi<sup>†</sup>

(*Education Ministry Engineering Research Center for Luminescent Materials and Devices, Institute of Materials Science,  
Nanchang University, Nanchang 330047, China*)

**Abstract:** A method using first principles and pseudopotentials based on density functional theory is applied to calculate the geometric structure, the formation energy of impurities, and the electronic structure of ZnO doped with Ag. The calculations indicate that ZnO doped with Ag expands. Furthermore, Ag dopants prefer to occupy the substitutional Zn sites, and an Ag substitution at a Zn site behaves as a deep acceptor. Our results are in good agreement with other calculated and experimental results.

**Key words:** ZnO; Ag; first principles; electronic structure

**PACC:** 7115M; 7115H; 7320A

**Article ID:** 0253-4177(2007)05-0696-05

---

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA302160) and the Development Fund of the Electronic and Information Industry (No. 2004125)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: jiangfy@ncu.edu.cn

Received 18 October 2006, revised manuscript received 15 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics