

ZnO 及其缺陷的电子结构*

徐彭寿^{①②**} 孙玉明^② 施朝淑^③ 徐法强^② 潘海斌^②

(中国科学技术大学①结构分析开放实验室;②国家同步辐射实验室;③物理系,合肥 230026)

摘要 利用全势线性 Muffin-tin 轨道(FP-LMTO)理论方法,计算了 ZnO 及其几种本征点缺陷的电子结构。计算的结果表明,ZnO 中的 Zn3d 电子对其成键起重要作用。O2p 与 Zn3d 的轨道杂化使价带变宽,带隙变小。Zn 空位和 O 填隙分别在价带顶 0.3 和 0.4 eV 处产生浅受主能级。而 Zn 填隙在导带底 0.5 eV 处产生浅施主能级。但 O 空位则在导带底 1.3 eV 处产生深施主能级。根据以上结果,证明了 Zn 填隙是引起 ZnO 本征 n 型导电性的主要原因。

关键词 ZnO 缺陷 电子结构

ZnO 是一种宽禁带Ⅱ~Ⅵ族化合物半导体。它在低压荧光、催化及气体传感器等领域有着广泛的应用。近 10 年来,由于光电信息技术的发展,短波激光二极管的研究成为半导体激光器件研究的热点。关于 ZnO 微晶结构薄膜在室温下光激发紫外受激发射的报道发表以后,这种材料重新引起人们的重视并迅速成为半导体激光器件研究的新热点^[1]。但就当前的研究现状而言,其兴趣主要还是集中在样品制备及其光发射特性上,而对它的基本性质的理论研究并不多。特别是对材料生长和器件工艺具有重要意义的缺陷研究,则更是少见。本文利用全势 LMTO(FP-LMTO)方法,对 ZnO 及其几种点缺陷的电子结构进行了研究。在此基础上,我们讨论了 ZnO 的本征点缺陷对其导电性的影响。实际上,我们的研究结果对于理解 ZnO 的本征点缺陷对其光谱性质的影响以及在材料制备中如何控制缺陷,改善材料性能也具有重要意义。

1 计算结果

1.1 完整 ZnO 晶体的电子结构

本文采用的理论计算方法是一种全势 LMTO 即 FP-LMTO 方法。关于此方法的基本原理请参考文献[2],本文不再赘述。

ZnO 在常温常压下的稳定相是纤锌矿结构,空间群是 P6₃mc,晶格常数 $a = 0.324 \text{ nm}$, $c/a = 1.602$ 。Zn 和 O 两子晶格沿 c 轴的相对位移 $u = 0.382c$ 。计算中采用的超原胞共有 16 个原子组成。计算中考虑了 O2s, O2p, Zn3d, Zn4s 及 Zn4p 等轨道。Zn 和 O 原子的 Muffin-tin 球半径分别是 1.987 和 1.69 a.u.

2000-11-23 收稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59872037, 19874057)

** E-mail: psxu@ustc.edu.cn

图1是计算得到的ZnO的总态密度及Zn4s, O2p 3个轨道和Zn3d 5个轨道的分态密度曲线。由图中可以看到,ZnO的价带基本上分为两个区域,即-6.5~-4 eV的下价带以及-4.0~-0 V的上价带。很明显,其上价带区主要来自O2p态的贡献。但其下价带区则是Zn的3d态占主导。而其下导带区域则主要是Zn4s的成分。在上价带区域,p_z对应的态密度曲线Fermi能级下大约1.7 eV处有一个尖峰,但p_x, p_y的位置则比较平缓。而在d轨道的分态密度曲线中,d_{z²}轨道Fermi能级下1.7 eV处同样存在一个尖峰。根据ZnO配位体对称性分析可以说明,配位的O原子的p_z轨道主要与中心Zn原子的s和d_{z²}轨道作用,具有σ键的特性。而Zn原子的其他3d轨道主要与配位体的O原子的p_x, p_y轨道以π键的形式作用。可见,Zn3d_{z²}与O2p_z的σ键的作用比Zn的其他4个3d轨道与O的2p_x, 2p_y的π键的作用强得多。Zn3d与O2p杂化后在惰性d能带上下形成pd杂化带。Zn3d中5个分态密度曲线中间的锐峰与O2p带没有重叠,应归于惰性d能带。它是由Zn3d的第一个节点内的电子形成。由于分布在原子核附近,受束缚强,因此保持很强的局域特性。在它两侧分别是两个pd杂化带。将我们计算的态密度线形与以前的理论计算^[3,4]及ZnO的积分光电子能谱^[5]进行比较,都比较符合。由此说明我们的计算结果还是比较可靠的。

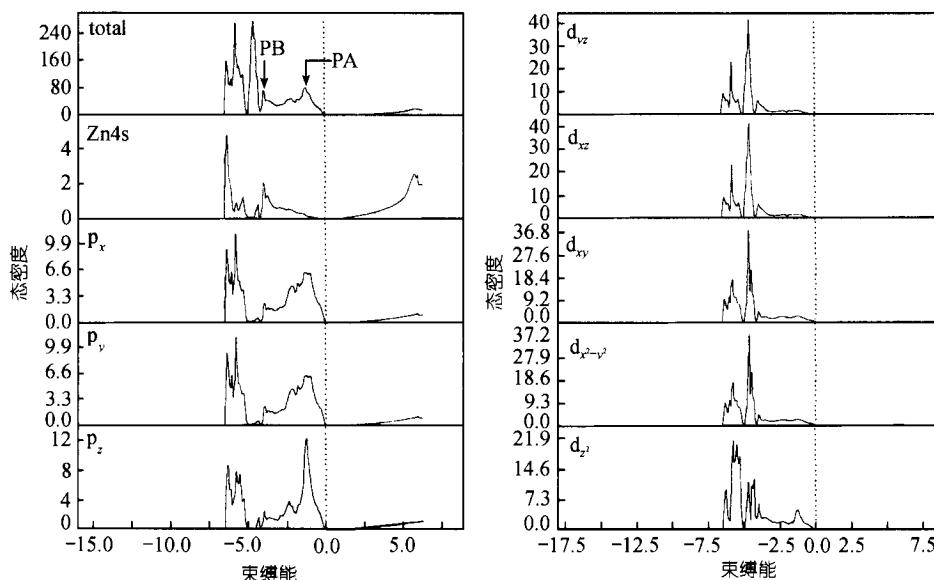


图1 ZnO晶体的总态密度及Zn4s, O2p 3种不同取向轨道和Zn3d 5种不同取向轨道的分态密度曲线
虚线代表价带顶的位置

在本节的最后,我们想进一步讨论Zn3d电子对ZnO电子结构的影响。Zn原子具有10个d电子,d轨道已填满。但由于Zn的10个d电子并不能完全屏蔽其核电荷,因此不能把它完全当作芯电子来处理。而由于ZnO中Zn3d和O2p的能量间隔仅有1~2 eV,它们完全可以按配位体点群进行杂化,即Zn3d电子很明显地会参与成键。Zn3d与O2p的作用使价带顶向高能方向移动,价带底向低能方向移动,即作用的结果使价带变宽、带隙变小。然而在研究Zn3d

和 O_{2p} 的作用时,许多理论计算方法(包括传统的 LMTO 方法)由于采用局域密度(LDA)近似,都过高地估计了 Zn_{3d} 和 O_{2p} 的作用,结果得到的带宽偏大、带隙偏低。我们采用的 FP-LMTO 方法,尽管比传统的 LMTO 方法有所改进,但其计算值(0.95 eV)也仅达到实验值(3.37 eV)的 30%。但存在缺陷时,由于超原胞几何构形引入的周期性缺陷势的微扰作用,计算得到的带隙在 2.4~3.3 eV 之间,与 ZnO 的实际带隙已比较接近。因此,利用本方法完全能得到正确的缺陷能级位置和准确的态密度曲线。

1.2 Zn 空位缺陷的电子结构

任何实际应用的晶体中都存在缺陷。缺陷的种类很多,空位缺陷和填隙缺陷是最常见的两种点缺陷。它们对晶体的性质有重要影响。本文对 Zn 及 O 子晶格的空位和填隙的 4 种缺陷进行了计算。计算中未考虑缺陷之间的相互作用。

一个理想的 ZnO 晶体的超原胞包含 16 个原子。在其中添加原子或去掉原子就可以得到包含某种点缺陷的超原胞。超原胞是三维周期排列的单元。如果超原胞太小,缺陷之间会发生作用。若超原胞取得太大,则计算量大大增加。实际计算时,超原胞的选取要保证所讨论的缺陷之间没有明显的相互作用。

具有 Zn 空位的超原胞中的 15 个晶格原子被分为 7 类,即 O₁, O₂, O₃, O₄, Zn₁, Zn₂, Zn₃。其中 O₂, O₃ 两类原子构成四面体,其中心是 Zn 空位。其中 O₂ 原子在锥顶,O₃ 原子在锥底。这两类 O 原子是 Zn 空位的第 1 近邻。O₁ 类原子与 O₂ 类原子在同一平面,并形成六边形围在 O₂ 的周围。O₄ 类原子与 O₃ 类原子共面。Zn₁ 类原子与 Zn 空位在同一平面,是 Zn 空位的第 2 近邻。Zn₂ 与 Zn₃ 两类原子在同一平面,与 Zn 空位的距离是[0001] 方向晶格常数的一半。

图 2 是存在 Zn 空位情况下,ZnO 的总态密度和不同类 O 原子的 2p 轨道及 Zn 原子的 4s 轨道的分态密度。由总态密度曲线中我们可以看到,价带顶有一个缺陷态 a¹,它位于带隙中离价带顶 0.3 eV,属浅受主能级。尽管 O₂ 和 O₃ 类原子都是 Zn 空位的第 1 近邻,但它们对应的 O_{2p} 态密度却有很大差别。O₂ 的缺陷态几乎是空的,而 O₃ 的缺陷态部分填充。ZnO 具有较强的离子性。在理想 ZnO 晶体中,四面体中心的 Zn 原子将很大一部分电荷转移到它的 4 个配位氧原子上。如果以中性原子的形式将 Zn 原子去掉,Zn 的电荷由 +2q 减为零。此时,Zn 空位第 1 近邻 O₂ 和 O₃ 类原子的价电子随之减少。为了降低体系的能量,周围电荷会向空位转移,从而引起周围原子的极化。由 Zn 空位所在区域的电荷密度差图可以看到¹⁾,Zn 空位周围的 6 个 Zn₁ 及 O₂ 和 O₃ 类原子的电荷密度均在空位方向上增加。Zn 空位周围电荷密度的变化表明,Zn 空位是一个负电中心,具有正的 Coulomb 排斥势。在它的作用下,其价带能级向高能方向移动,进入带隙形成受主能级。因此,ZnO 中的 Zn 空位是一个负电中心。其作用结果在离价带顶 0.3 eV 处产生一个浅受主能级。

1.3 O 空位缺陷的电子结构

具有 O 空位的超原胞的 15 个晶格原子同样被分为 7 类,即 O₁, O₂, O₃, Zn₁, Zn₂, Zn₃, Zn₄。其中 Zn₂ 和 Zn₃ 两类原子形成的四面体,其中心为 O 空位。Zn₂ 原子在锥顶,3 个 Zn₃ 原子在底面。O₂ 类原子在 Zn₂ 下面 *u* 处(*u* 为 Zn, O 子晶格沿 *c* 轴的位移量)。O₃ 原子以六边形围在 O 空位周围。O₁ 与最近邻的 3 个 O₃ 原子构成四面体,Zn₁ 是它的中心。Zn₄ 则在 O₃ 上面 *u* 处。

1) 孙玉明. ZnO 及其缺陷电子结构的 FP-LMTO 研究. 中国科学技术大学博士学位论文, 2000

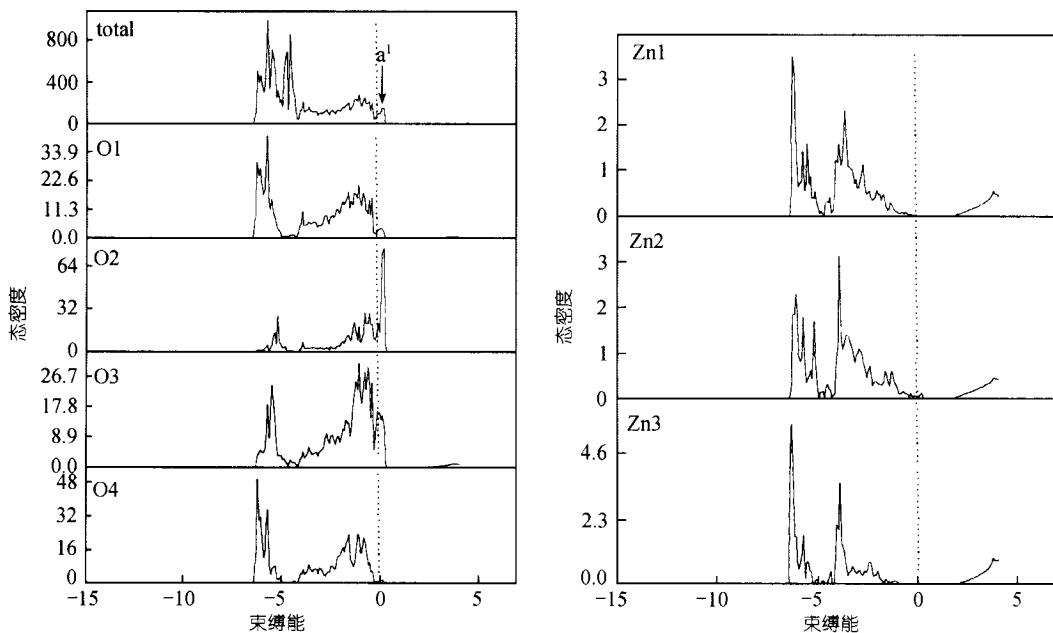


图2 Zn空位缺陷存在时,ZnO晶体的总态密度、各类O原子的2p及各类Zn原子的4s分态密度曲线
虚线代表价带顶的位置

图3是存在O空位情况下,ZnO的总态密度及3类O原子的2p轨道和4类Zn原子的4s

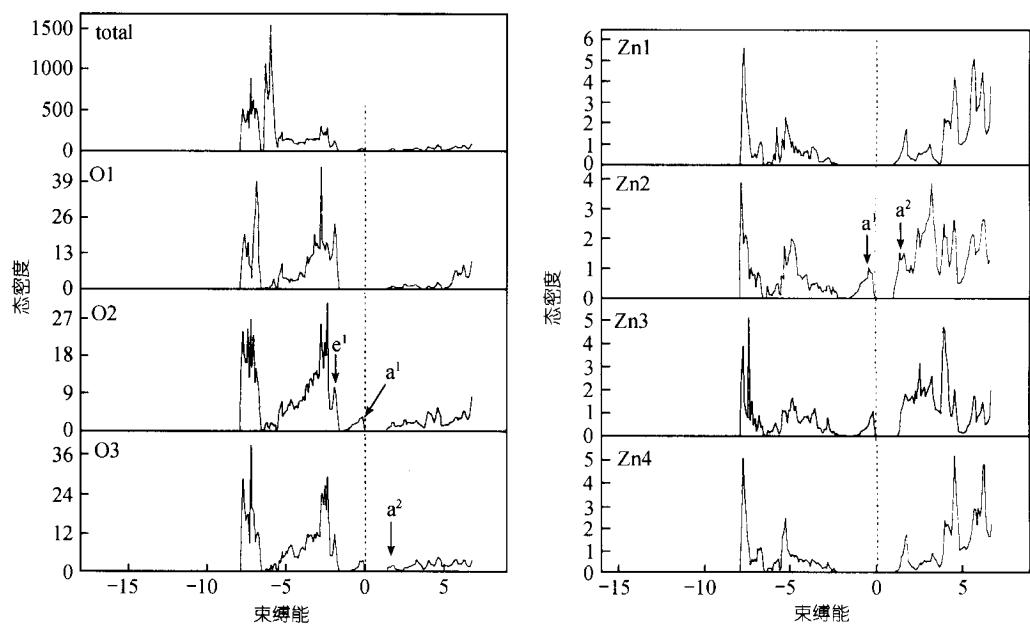


图3 O空位缺陷存在时,ZnO晶体的总态密度、各类O原子的2p及各类Zn原子的4s分态密度曲线
虚线代表价带顶的位置

轨道的分态密度曲线。在 O 空位第 1 近邻的 Zn2 和 Zn3 类原子的 4s 态密度曲线中, 存在两个缺陷态 a^1 和 a^2 。其中 a^2 位于导带中, 而 a^1 则处于带隙中。它处于 Fermi 能级以下, 离导带底 1.3 eV, 属完全填充的深施主能级。而 Zn1 和 Zn4 类原子的 4s 态密度曲线中, 则只有 a^2 的贡献。O2 和 O3 类原子与以 O 空位为中心的 Zn 四面体的 Zn 原子直接成键, 它受 O 空位的影响也比较大。从 O2 和 O3 类原子 2p 轨道态密度曲线中可以看到, 它除了与 Zn 原子类似, 具有缺陷态 a^1, a^2 以外, 在价带中还有一个缺陷态 e^1 。在理想 ZnO 晶体中, 晶格 O 原子得电子。将一个晶格 O 以中性原子的形式从晶格中去掉, 此时 O 的电荷由 $2q$ 变为零, 因此变为正电中心。它具有负的 Coulomb 吸引势。受 O 空位缺陷势的吸引, 导带能级向低能移动, 进入带隙形成施主能级。以上的结果表明, ZnO 中的 O 空位是一个正电中心。其作用结果在导带底以下 1.3 eV 处产生一个深施主能级。事实上, O 空位属于深施主能级的结论也早已被电子顺磁共振实验所证实^[6]。

1.4 Zn 填隙缺陷的电子结构

我们选择的 Zn 填隙的位置是 Zn 子晶格八面体和 O 子晶格八面体相交的三棱柱的中心。选择这样的位置主要是考虑到间隙空间大, 电荷密度低, 填隙原子容易进入。此时, 超原胞的 16 个晶格原子可分为 8 类即 O1, O2, O3, O4, Zn1, Zn2, Zn3, Zn4。O1 和 O3 类原子构成一个 O 八面体。同样 Zn1 和 Zn3 类原子构成一个 Zn 八面体。两个八面体的相交部分就是 Zn1 和 O1 构成的三棱柱。Zn 填隙原子就位于三棱柱的中心。O2 和 3 个 O3 原子构成一个四面体, Zn2 处于它的中心。Zn1 和 3 个 Zn4 组成一个四面体, O4 在它的中心位置上。

图 4 是存在 Zn 填隙的情况下, ZnO 的总的态密度及各类 O 原子 2p 轨道与 Zn 原子的 4s 轨道的分态密度。由图中可以看到, 每一类 O 原子的 2p 态密度中都有缺陷态 a^1, a^2, a^3 和 e^1 , 其

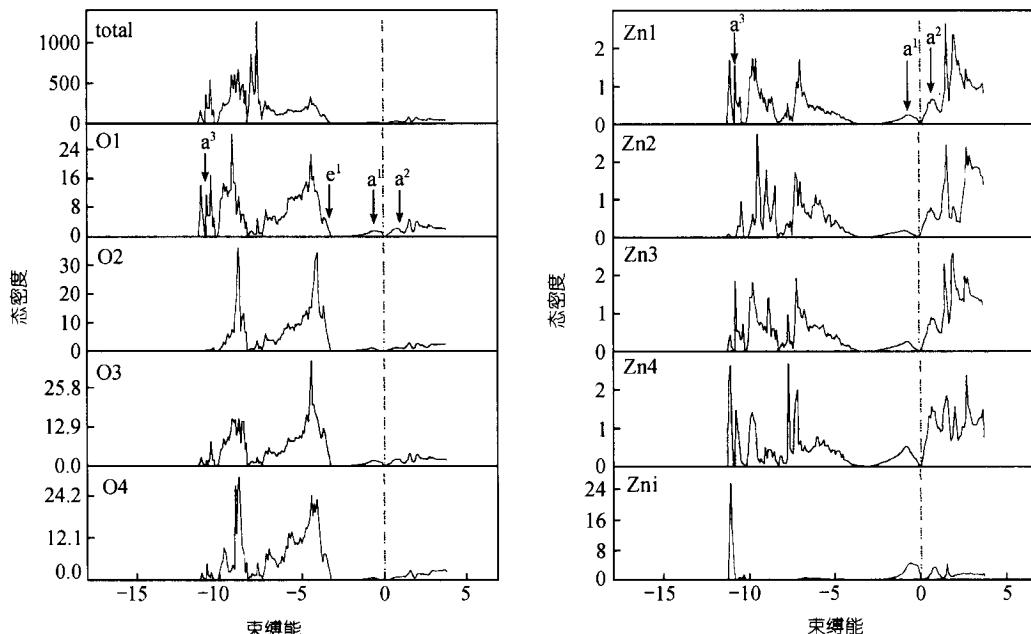


图 4 Zn 填隙缺陷存在时, ZnO 晶体的总态密度、各类 O 原子的 2p 及各类 Zn 原子的 4s 分态密度曲线
虚线代表价带顶的位置

中 a^3 和 e^1 处于价带内, a^2 处于导带内, 而 a^1 则处于带隙中。它位于 Fermi 能级以下, 离导带底 0.5 eV 处, 属完全填充的浅施主能级。O1 是 Zn 填隙原子所在三棱柱的底面原子, 它与 Zn 填隙原子的作用较强, 所以它的缺陷态密度较高。O3 原子与 Zn 填隙原子之间隔了一层 Zn1 原子, 它的缺陷态 a^3 比 O1 小得多。但是它的缺陷态 a^1 和 a^2 却与 O1 相当。这说明 Zn 填隙原子与 O3 原子之间有电荷转移。虽然, O2 和 O4 与 Zn 填隙原子的距离比较大, 但它们仍有少量的缺陷态。从各类 Zn 原子 4s 轨道态密度看, 它们的缺陷峰 a^1 和 a^2 相差不大, 说明电荷向周围 Zn 原子转移时, 周围原子对 Zn 填隙原子的屏蔽很弱。ZnO 的八面体间隙中势能较高, Zn 填隙原子的 4s 价电子必然会向周围势能低的地方转移, 从而形成一个正电中心。受 Zn 填隙缺陷势的作用, 导带能级向低能移动, 进入带隙形成施主能级。可见, ZnO 中的 Zn 填隙是一个正电中心。其作用结果在导带底以下 0.5 eV 处产生一个浅施主能级。实际上, Zn 填隙产生浅施主能级的事实, 已被 Look 的电子辐照实验所证实^[7]。

1.5 O 填隙缺陷的电子结构

我们选择的 O 填隙位置与 Zn 填隙位置相同。只要用 O 填隙原子代替 Zn 填隙原子, 其超原胞的原子的分类及坐标与 Zn 填隙时的情况相同。此时, O 填隙原子是 O1 和 Zn1 构成的三棱柱的中心。

图 5 是存在 O 填隙缺陷的情况下, ZnO 的总的态密度及各类 O 原子 2p 轨道与 Zn 原子的 4s 轨道的分态密度。由图中可以看到, O 填隙产生了两个缺陷态 a^1 和 a^2 。其中 a^1 在价带内, 而 a^2 是在带隙中高于价带顶 0.4 eV 的浅受主能级。这是因为处于填隙位置的 O 原子吸引近邻原子的价电子, 从而形成一个负电中心。在它的作用下, 价带能级进入带隙形成受主能级。将 O 填隙与 Zn 填隙相比较, 尽管两种填隙原子所处的环境相同, 但它们产生的缺陷态却迥然

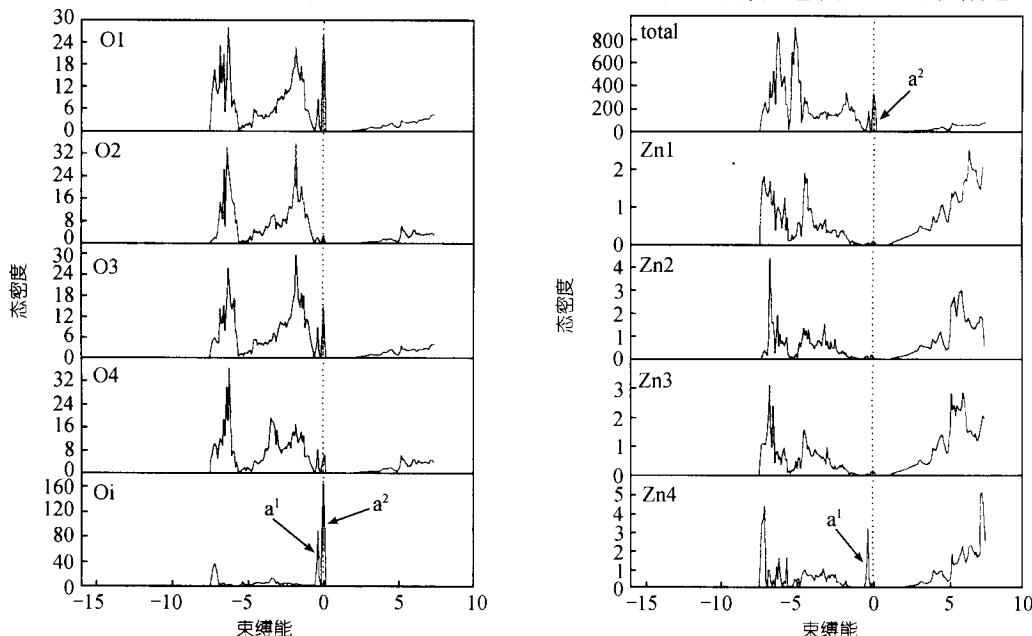


图 5 O 填隙缺陷存在时, ZnO 晶体的总态密度、各类 O 原子的 2p 及各类 Zn 原子的 4s 分态密度曲线
虚线代表价带顶的位置

不同。Zn 填隙的缺陷态是导带底的施主能级，而 O 填隙的缺陷态却是价带顶的受主能级。它们的差别主要是它们的电负性不同。电负性大的 O 原子倾向于得电子形成负电中心。而电负性小的 Zn 原子倾向于失电子形成正电中心。总之，ZnO 中的 O 填隙是一个负电中心。其作用结果在离价带顶 0.4 eV 处产生一个浅受主能级。

2 ZnO 中的缺陷对其导电性的影响

我们已经知道，未掺杂的 ZnO 具有本征的 n 型导电性。但对于它产生的机理，很长时间没有定论。例如，有人把产生本征的 n 型导电性的施主能级归因于 O 空位或 Zn 填隙^[8]。此外，Kroger 等还将 O 空位和 Zn 空位看作主要的施主和受主^[9]。根据以上的计算结果，我们将进一步讨论 ZnO 的这几种缺陷对其导电性的影响，并探讨 ZnO 具有本征的 n 型导电性的原因。Zn 空位缺陷态和 O 填隙缺陷态都在价带顶产生浅受主能级。它们会束缚空穴。因此，Zn 空位和 O 填隙应该与 ZnO 的本征 p 型导电性有关。尽管 Zn 填隙和 O 空位都属于施主能级，但 O 空位缺陷态离导带底 1.3 eV，属深施主，因此它对 ZnO 的 n 型导电性不会有贡献。而 Zn 填隙缺陷态离导带底 0.5 eV，属浅施主。由此可见，Zn 填隙应该对 ZnO 的 n 型导电性有贡献。

然而缺陷能级的位置只能说明缺陷对导电性可能有贡献，但真实贡献如何，还取决于缺陷浓度的大小。缺陷浓度可以下式表示^[10]：

$$N_{de} \propto \exp[-\Delta H/K_B T],$$

其中 N_{de} 表示缺陷浓度， ΔH 是缺陷形成焓， K_B 是 Boltzmann 常数， T 是温度。由此可见，缺陷浓度主要取决于缺陷形成焓的大小。一般说来，缺陷的原子半径越大，其点缺陷形成焓也越大。这样，它的缺陷浓度就低。由于 O 的半径比 Zn 大，其缺陷形成焓也大，因此 O 的缺陷浓度比 Zn 低。由此可见，Zn 缺陷在 ZnO 的本征导电性中起主要作用。而在 ZnO 中，Zn 空位的形成焓是 7 eV，而 Zn 填隙的形成焓是 4 eV。可见，ZnO 中 Zn 填隙的浓度比 Zn 空位的浓度大得多。

事实上，由于 ZnO 是纤锌矿结构，在其八面体或四面体间隙中有较大的空隙。由于 ZnO 中 O 原子比 Zn 原子的半径大，因此半径较小的 Zn 原子就很容易进入间隙位置产生间隙原子型缺陷，从而使得 ZnO 中 Zn 填隙的浓度较高。这样，我们从理论上证明了 Zn 填隙是引起 ZnO 的本征 n 型导电性的主要原因。实际上，我们的结论与 Look 最近对 ZnO 进行高能电子辐照实验的结果完全一致^[7]。

3 结论

利用全势 LMTO(FP-LMTO)方法，从理论上对 ZnO 及其几种本征点缺陷的电子结构进行了研究。我们的研究结果表明，Zn3d 轨道在 ZnO 的成键中起重要作用。O2p 和 Zn3d 能产生杂化，其结果使价带变宽，带隙变小。Zn 空位和 O 填隙分别在离价带顶 0.3 和 0.4 eV 处产生浅受主能级。O 空位在导带底以下 1.3 eV 处产生一个深施主能级。Zn 填隙在导带底以下 0.5 eV 处产生一个浅施主能级。利用以上的计算结果，我们证明了 Zn 填隙是引起 ZnO 的本征 n 型导电性的主要原因。

参 考 文 献

- 1 Service R F. Will UV laser beat the blues. *Science*, 1997, 276: 895 ~ 897
- 2 Savrasov S Y. Linear-response theory and lattice dynamics: a muffin-tin-orbital approach. *Phys Rev B*, 1996, 54: 16470 ~ 16486
- 3 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 ~ 6980
- 4 Vogel D, Kruger P, Pollmann J. *Ab initio* electronic-structure calculations for II ~ VI semiconductors using self-interaction-corrected psenudopotentials. *Phys Rev B*, 1995, 52: R14316 ~ 14319
- 5 Gay R R, Nodine M H, Henrich V E, et al. Photoelectron study of the interaction of CO with ZnO. *J Amer Chem Soc*, 1980, 102: 6752 ~ 6761
- 6 Kasai P H. Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO. *Phys Rev*, 1963, 130: 989 ~ 995
- 7 Look D C, Hemsky J W. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 2552 ~ 2555
- 8 Heiland G, Mollwo E, Stockmann F. Electronic processes in zinc oxide. In: Seitz F, ed. *Solid State Physics*, 8. New York: Academic, 1959. 191 ~ 323
- 9 Kroger F A. *The Chemistry of Imperfect Crystal*. Amsterdam: North Holland, 1964
- 10 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991