第 25 卷 第 6 期
2011 年 12 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 25, No. 6
Dec., 2011

文章编号:1000-5773(2011)06-0519-07

Al、N 共掺杂实现 p-型 ZnS 的第一性原理研究*

李胜旨[1],刘锦超[1],杨向东[1],蒋德琼[2]

(1. 四川大学原子与分子物理研究所,四川成都 610065;
2. 四川师范大学物理与电子工程学院固体物理研究所,四川成都 610068)

摘要:采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法,计算了闪锌矿 ZnS、N 掺杂以及 Al、N 共掺杂 ZnS 晶体的电子结构,分析了 N 掺杂以及 Al 和 N 共掺杂 ZnS 晶体的能带结构、电子态密度以及 Mulliken 电荷分布。计算结果表明:N 掺杂 ZnS 在能带中引入了深受主能级,N 原子的 2*p* 态在价带顶提供了空穴载流子,载流子局域于价带顶附近;Al 和 N 共掺使得受主能级变宽,非局域化特征明显,提高了掺杂浓度和系统的稳定性,更加有利于获得 p-型 ZnS。

关键词:密度泛函理论;第一性原理;共掺杂;电子结构
中图分类号:O471 **文献标识码**:A

1 引 言

ZnS 是一种非常重要的Ⅱ-Ⅵ族宽禁带半导体材料,具有闪锌矿和纤锌矿两种结构,室温下的稳定相为闪锌矿结构,其禁带宽度达 3.7 eV,具有良好的红外透过性、荧光效应和电致发光功能[1-3]。ZnS 由于其在制造不同应用器件(蓝光二极管、电致发光显示器、α 粒子检测设备以及减少反射涂层的红外器件等)中的巨大潜力,在近年来受到了越来越多的关注和研究[4-9]。

众所周知,p-型掺杂Ⅱ-Ⅵ族宽禁带半导体材料是一个长期存在的难点问题,从而引发了大量的理论推测和实验研究。纯净的 ZnS 存在 S 空位和 Zn 填隙,这些本征缺陷使得 ZnS 天然呈现 n 型电导性,从而决定了 ZnS 的 p-型掺杂会很困难。因为 ZnS 中大量的本征缺陷会对受主掺杂产生高度自补偿作用,而且 ZnS 的受主能级一般很深,空穴不容易激发进入价带,且受主掺杂的固溶度很低,所以难以实现材料的 p-型转变,从而极大地限制了 ZnS 基光电器件的开发和利用。N 已经被公认为是 p-型掺杂 Zn 基化合物以及 Zn 基合金的标准受主杂质[10-12],但是由于 N 的活性较差,与 Zn 难于成键,导致无法实现较高浓度的掺杂。目前已经有大量的理论预测以及实验计算得知,通过与Ⅲ族元素(Al、Ga、In)共掺杂可以提高 N 的固浓度,因此 N 和Ⅲ族元素共掺杂已经成为目前获得 p-型半导体材料的主要途径[13-15]。然而目前关于 Al 和 N 共掺实现 p-型 ZnS 的理论计算却少有报到。此外,由于 Al 比 Ga、In 等掺杂剂价格更加低廉,且具有绿色环保等诸多优势,因而对于 ZnS 材料的应用更具实际意义。

第一性原理赝势方法已经广泛应用于材料计算模拟[16-19],本研究采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,计算并研究了 Al 和 N 共掺杂对 ZnS 电子结构的影响,并进行了仔细的分析,以期对实验研究提供有意义的指导作用。

* **收稿日期**:2010-09-13;**修回日期**:2010-12-20
基金项目:国家科技支撑计划项目(2007ABAD50B00)
作者简介:李胜旨(1985—),男,硕士研究生,主要从事材料物性计算的研究. E-mail:lsz1009h@yahoo.cn
通讯作者:刘锦超(1956—),男,博士,教授,主要从事材料物性计算的研究. E-mail:jliu@scu.edu.cn

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

常温下理想的 ZnS 是闪锌矿结构，属于 $F43M$ (216)空间群，晶格常数为 $a=b=c=0.5409$ nm，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，体对角线 1/4 处为 S 原子，8 个顶角和 6 个面心均为 Zn 原子。

本计算采用闪锌矿结构，并选取 2×2×2 超原胞，计算时超原胞为最低对称($P1$)。单原子掺杂就是用一个 N 原子替代 ZnS 超原胞中的一个 S 原子，共掺杂为一个 Al 原子和两个 N 原子分别替代 ZnS 超原胞中的一个 Zn 原子和两个 S 原子，如图 1 所示。

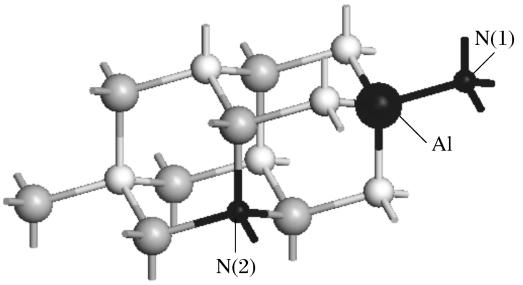


图 1 Al 和 N 共掺 ZnS 的(2×2×2)超原胞

Fig. 1 Crystal structures for ZnS supercell(2×2×2) with Al and N codoping

2.2 计算方法

计算采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory，DFT)的 Castep(Cambridge Serial Total Energy Package)程序包完成，Castep[20]是一个基于密度泛函理论结合平面波赝势方法的从头计算量子力学程序。计算中采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 方案来处理电子间的相互交换作用，为了尽量减少平面波基矢个数，采用了超软赝势(Ultra-soft Pseudopotential，USP)[21]来描述离子实与价电子之间的相互作用势。选取 Zn-$3d^{10}4s^2$、S-$3s^23p^4$、Al-$3s^2\ 3p^1$、N-$2s^22p^3$ 组态电子作为价电子，其它轨道电子视为芯电子来进行计算。基本参数设置为在倒易的 k 空间中，平面波截止能选取 $E_{cut}=380$ eV，迭代过程中的收敛精度为 2×10^{-5} 电子伏特/原子，也即作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV/nm，内应力不大于 0.1 GPa，系统总能和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算采用 Monkorst-Park 方案，选取 k 网格点为 4×4×4，保证了体系能量和构型在准完备的平面波基水平上收敛。

3 结果与讨论

3.1 结构性质

为了获得 ZnS 基态的晶格属性，对 ZnS 超原胞进行结构优化，经优化后得出的计算结果如表 1 所示，由表 1 可以看出，我们计算得到的 ZnS 晶格参数与其它理论以及实验结果相比非常接近，说明我们选取的结构是非常合适的。

从表 1 还可以看出，N 掺杂以及 Al 和 N 共掺杂后 ZnS 的晶格参数均有所减小，这主要是因为 N^{3-} 的离子半径比 S^{2-} 的离子半径要小，用离子半径小的取代离子半径大的，其体积应该是减小的。由于掺杂方式为原位替代，所以掺杂未改变晶体的对称性，掺杂后的晶体与纯净的 ZnS 晶体同构。

表 1 几何优化后的晶格参数

Table 1 Lattice parameters after geometry optimized (nm)

Mater	This study	Theoretical results	Experimental results
ZnS	0.5431	0.5436[22]，0.5446[23]	0.5410[23]，0.5413[24]
ZnS:N	0.5296	—	—
ZnS:Al,2N	0.5191	—	—

3.2　ZnS 的电子结构

为了便于分析掺杂对 ZnS 体相电子结构的影响，首先计算纯净 ZnS 晶体的能带结构和态密度分布，如图 2、图 3 所示，图中零点为费米能级。本研究计算得出未掺杂下闪锌矿 ZnS 的带隙值为 2.09 eV，与胡翠娥等人理论得出的 2.08 eV[25] 以及 Khenata 等人理论得出的 2.16 eV[26] 非常相近，但和 Geng 等人实验得出的 3.5～3.7 eV[1] 相对来说偏低，这是由众所周知的 GGA 近似带来的影响[27]。对于 ZnS 晶体而言，主要是因为在计算过程中过高地估计了 Zn 3*d* 的能量，造成 Zn 3*d* 与 S 3*p* 之间的相互作用增大，从而导致价带宽度增大，带隙值偏低，但是这并不影响对 ZnS 电子结构的理论分析。从能带图 2 中还可以看出，ZnS 是一种直接禁带半导体材料，价带顶和导带底均位于 Brillouin 区的 *Γ* 点处。对于来源于 Zn 3*d* 态的下价带部分能级变化非常缓慢，而 S 3*p* 态贡献的上价带部分相对于导带底却比较平滑，因而价带空穴具有较大的有效质量，这或许是实现 ZnS 晶体 p-型掺杂困难的主要原因之一。

从图 3 可以看出，ZnS 的价带基本上可以分为两个区域：即－6.21～－4.5 eV 的下价带区和－4.5～0 eV 的上价带区，ZnS 的上价带主要由 S 3*p* 态贡献；而下价带主要来自 Zn 3*d* 态，对于由 S 3*s* 态贡献的在－12 eV 的价带部分，由于与其它两个价带之间的相互作用较弱，将不作讨论。对于导带部分，主要来源于 Zn 4*s* 态的贡献，且电子有明显的从 Zn 4*s* 态向 S 3*p* 态跃迁的过程，引起了 S 位置局域态密度的引力中心向低能级方向移动，从而表明纯净的 ZnS 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属硫化物半导体材料。

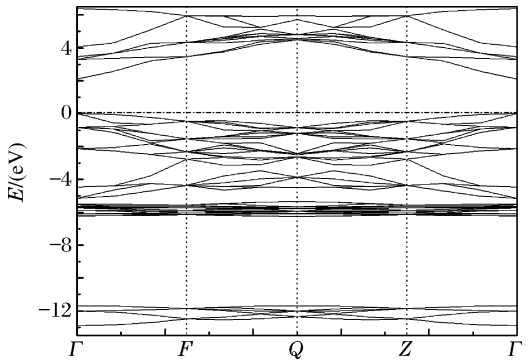


图 2　ZnS 能带结构图

Fig. 2　Energy band structures of pure ZnS

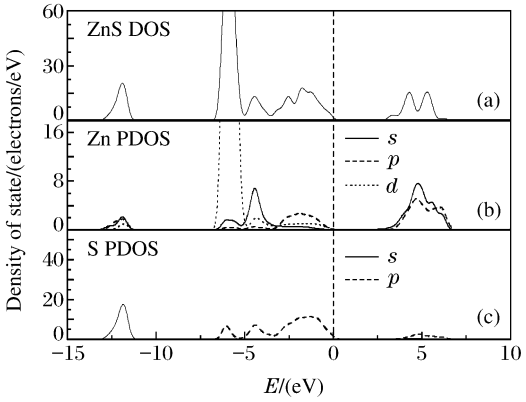


图 3　(a) ZnS 总态密度，(b) ZnS 中 Zn 的分波态密度，(c) ZnS 中 S 的分波态密度

Fig. 3　(a) Total density of states of pure ZnS, (b) Partial density of states for Zn in pure ZnS, (c) Partial density of states for S in pure ZnS

3.3　N 掺杂 ZnS 的电子结构

N 掺杂 ZnS 的能带结构和态密度如图 4 和图 5 所示，通过与未掺杂的 ZnS 对比可以发现，N 掺杂后费米能级附近的峰值主要由 N 2*p* 态和 N 次邻近的 S 3*p* 态相互杂化形成，使邻近 Zn 原子的态密度变得弥散，从而价带顶向高能级方向移动，费米能级进入价带，掺杂后的带隙减小为 1.85 eV。从图 5 中可以发现，在价带区，N 的 2*p* 态主要集中在费米能级附近，使得 N 的 2*p* 态在 ZnS 的价带顶附近出现了多余的载流子——空穴，从而说明掺杂 N 实现了 p-型 ZnS。但是由于 N 掺杂后形成的杂质能级中空穴间的相互排斥作用，使得空穴载流子局域于价带顶，在费米能级附近形成了深受主能级，使得其邻近原子中费米能级附近的空穴数增加，从而排斥作用增大，系统能量升高，直接导致 N 原子在体系中不稳定，掺杂浓度低，效果不明显，所以用纯 N 掺杂很难得到理想的 p-型 ZnS。

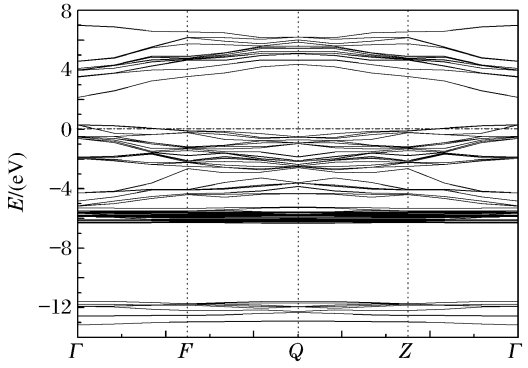


图 4 N 掺杂 ZnS 的能带结构图

Fig. 4 Energy band structures for N doped ZnS

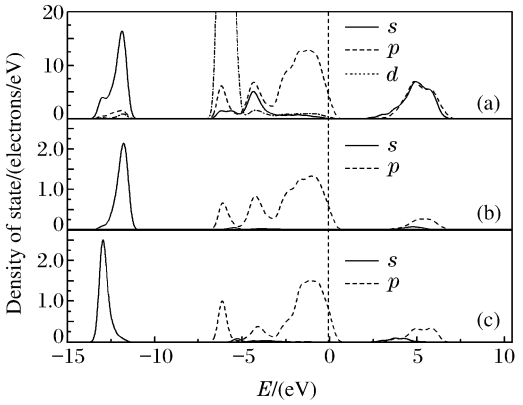


图 5 (a) N 掺杂 ZnS 的分波态密度,(b) N 次邻近 S 的分波态密度,(c) N 的分波态密度

Fig. 5 Partial density of states of N doped ZnS (a), S neighbors of N (b), and N (c)

3.4 Al 和 N 共掺 ZnS 的电子结构

本研究计算共掺时选取 Al-2N 共掺模型,这种结构模型是理论实现 p-型共掺杂的基本条件[28]。对于 Al-2N 对,一个 N 原子占据 Al 原子最邻近的位置,另一个 N 原子则占据 Al 原子次邻近位置。图 6 为 Al-2N 共掺 ZnS 的能带结构,同未掺杂以及单掺 N 的能带结构对比可以发现,共掺和单掺 N 的能带结构相似,只是共掺后的导带底相对单掺 N 来说向低能端发生了移动,导致带隙(1.61 eV)变得更窄。

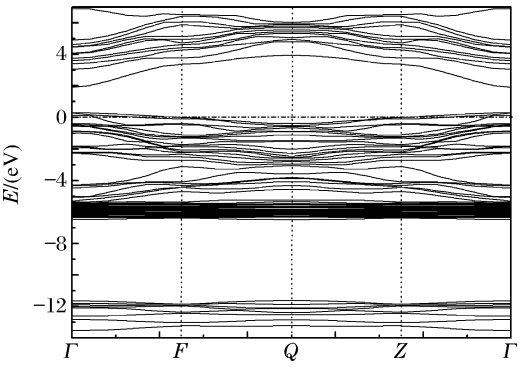


图 6 Al-2N 共掺 ZnS 的能带结构图

Fig. 6 Energy band structures for Al and 2N codoped ZnS

从图 7 中可以看出,共掺下杂质原子在费米能级附近形成的态主要由 N(1)和 N(2)的 2p 态电子贡献。从图 7 中还可以看出 N(1)的电子态在价带顶端的位置比 N(2)电子态在价带顶端的位置略低。这主要是因为 Al 掺入后,Al 原子的 3s 态电子与 N(1)原子的 2p 态电子在费米能级附近发生了轨道杂化,使其向低能级方向移动;由于 N(2)原子距离 Al 原子较远,还保持有较强的深受主能级局域化特征,所以其与 Al 3s 态电子杂化效果相对较弱,能级移动也相对较小。

图 8 为单掺杂 N 和 Al-2N 共掺下 N 的总态密度,对比两种掺杂情况可以发现,共掺状态下,N 的态密度分布于整个价带中以及费米能级附近,在费米能级附近的态密度明显降低,上价带有所展宽,不再像单掺 N 那样具有明显的局域性。同时由于激活施主 Al 的加入,N 原子 p 态和 N 原子邻近的 Zn 原子 d 态之间的轨道杂化增强,轨道重叠加剧,相互排斥效应减弱,从而提高了受主掺杂浓度。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[14]。由此可见,Al 和 N 共掺杂使得 N 原子的掺入更加容易,p-型掺杂效果更加明显。

表 2 为 Al-2N 共掺 ZnS 后各原子的 Mulliken 电荷分布。由表 2 可以看出,同种原子有不同的分布情况,这和原子所处的位置有关。两种不同位置的 N 原子所得到的电荷分别为 0.142 aC 和 0.165 aC,这是由于与 Al 原子的位置不同所产生的。从表 2 中还可以看出,紧邻 Al 原子的 3 个 S 原子(S(1)、S(2)、S(3))所得到的电荷要比远离 Al 原子的 3 个 S 原子(S(4)、S(5)、S(6))少,而 Al 原子贡献的电荷为0.134 aC,比任何一类 Zn 原子都要大,说明 Al 的电负性比 Zn 要小,从而更加容易失去电子。Al 和

N 共掺后 Al 的 3*s* 态电子大部分失去,而 3*p* 态电子仅仅失去 0.046 aC,由此可见 Al 原子和 N 原子的电子转移主要发生在 Al 的 3*s* 态电子轨道和 N 的 2*p* 态电子轨道之间。

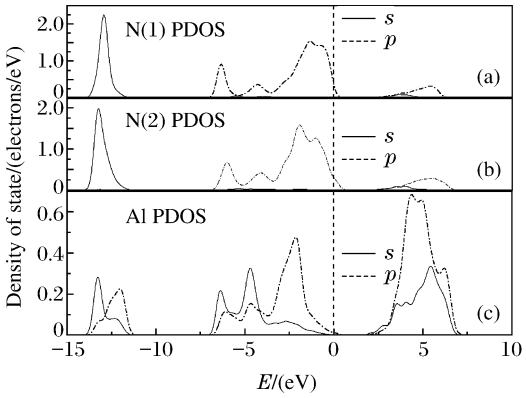


图 7　(a) Al 最邻近 N 分波态密度,
(b) Al 次邻近 N 分波态密度,(c) Al 分波态密度

Fig. 7　Partial density of states of N neighbors Al (a), N second neighbors Al (b), and Al (c)

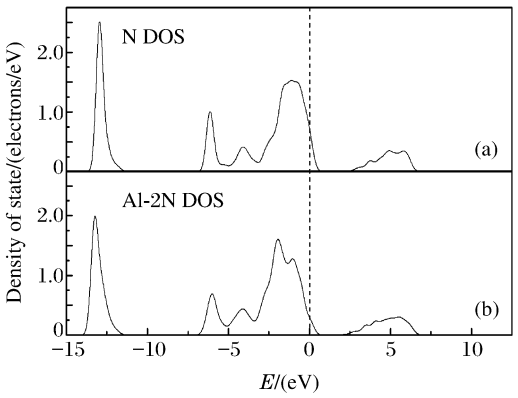


图 8　(a) N 掺杂 ZnS 下 N 的总态密度,
(b) Al-2N 共掺 ZnS 下 N 的总态密度

Fig. 8　Total density of states of N doped ZnS (a), and Al-2N codoped ZnS (b)

表 2　Al-2N 共掺 ZnS 的 Mulliken 电荷分布

Table 2　Mulliken charge population of Al-2N codoped ZnS

Atom	*s* orbital	*p* orbital	*d* orbital	Total electrons	Charge/(aC)
N(1)	1.73	4.16	0.00	5.89	−0.142
N(2)	1.73	4.30	0.00	6.03	−0.165
Al	0.87	1.29	0.00	2.16	0.134
S(1)	1.81	4.60	0.00	6.42	−0.067
S(2)	1.82	4.60	0.00	6.42	−0.067
S(3)	1.82	4.60	0.00	6.42	−0.067
S(4)	1.82	4.68	0.00	6.50	−0.080
S(5)	1.83	4.68	0.00	6.51	−0.082
S(6)	1.83	4.68	0.00	6.51	−0.082
Zn(1)	0.56	0.96	9.95	11.47	0.085
Zn(2)	0.58	1.06	9.97	11.61	0.062
Zn(3)	0.58	1.06	9.97	11.61	0.062
Zn(4)	0.53	0.95	9.96	11.45	0.088
Zn(5)	0.54	0.97	9.96	11.47	0.085
Zn(6)	0.48	0.84	9.96	11.28	0.115
Zn(7)	0.48	0.84	9.96	11.28	0.115

4　结　论

采用第一性原理平面波超软赝势方法,研究了纯净 ZnS、N 掺杂 ZnS 以及 Al 和 N 共掺杂 ZnS 的电子结构,给出了能带结构、电子态密度和 Mulliken 电荷分布。计算结果表明:N 是理想的 ZnS p-型掺杂剂,N 掺杂 ZnS 后能在价带顶提供空穴载流子。Al 和 N 共掺状态下由于激活施主 Al 原子的掺入使得 N 原子在费米能级附近的态密度明显降低,非局域化特征明显,有效地提高了受主掺杂浓度和系统的稳定性,从而更有利于实现 p-型 ZnS。

References:

[1] Geng B Y, Liu X W, Du Q B, et al. Structure and Optical Properties of Periodically Twinned ZnS Nanowires [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 1631041-1631043.

[2] Xu H, Li Y, Rosa A L, et al. First-Principles Study of the Structural Stability and Electronic Properties of ZnS Nanowries [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 20291-20294.

[3] Kang T, Sung J, Shim W, et al. Synthesis and Magnetic Properties of Single-Crystalline Mn/Fe-Doped and Co-Doped ZnS Nanowires and Nanobelts [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 5352-5357.

[4] Yoo Y Z, Chikyow T, Ahmet P, et al. Comparison of Hexagonal ZnS Film Properties on c- and a-Sapphires [J]. J Cryst Growth, 2002, 237: 1594-1598.

[5] Ethiraj A S, Hebalkar N, Kulkarni S K, et al. Enhancement of Photoluminescence in Manganese-Doped ZnS Nanoparticles Due to a Silica Shell [J]. J Chem Phys, 2003, 118: 8945-8953.

[6] Yamamoto T, Kishimoto S, Iida S. Control of Valence States for ZnS by Triple-Codoping Method [J]. Physica B, 2001, 308: 916-919.

[7] Bredol M, Merikhi J. ZnS Precipitation: Morphology Control [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 471-476.

[8] Wu O S, Zheng N W, Ding Y P, et al. Micelle-Template Inducing Synthesis of Winding ZnS Nanowires [J]. Inorg Chem Commun, 2002, 5: 671-673.

[9] Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M. Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91: 185502-185505.

[10] Svob L, Thiandoume C, Lusson A, et al. p-Type Doping with N and Li Acceptors of ZnS Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76: 1695-1697.

[11] Han J, Stavrinides T S, Kobayashi M, et al. Heavy p-Doping of ZnTe by Molecular Beam Epitaxy Using a Nitrogen Plasma Source [J]. Appl Phys Lett, 1993, 62: 840-842.

[12] Imaizumi M, Kuroki H, Endoh Y, et al. Low-Resistivity p-Type ZnSe, ZnSSe and MgZnSSe Grown by Gas-Source Molecular Beam Epitaxy [J]. J Cryst Growth, 1996, 159: 257-260.

[13] Zhao H F, Cao Q X, Li J T. First-Principle Study of N, Ga Codoped p-Type ZnO [J]. Acta Phys Sin, 2008, 57(9): 5828-5832. (in Chinese)
赵慧芳, 曹全喜, 李建涛. N, Ga 共掺杂实现 p 型 ZnO 的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2008, 57(9): 5828-5832.

[14] Chen K, Fan G H, Zhang Y, et al. First-Principles Study of In-N Codoped ZnO [J]. Acta Phys Sin, 2008, 57(5): 3138-3147. (in Chinese)
陈 琨, 范广涵, 章 勇, 等. In-N 共掺杂 ZnO 第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2008, 57(5): 3138-3147.

[15] Kohikl S, Suzuka T, Oku M, et al. Coupling of Codoped In and N Impurities in ZnS: Ag: Experiment and Theory [J]. J Appl Phys, 2002, 91: 760-763.

[16] Huang L M, Rosa A L, Ahuja R. Ferromagnetism in Cu-Doped ZnO From First-Principles Theory [J]. Phys Rev B, 2006, 74: 075206-075211.

[17] Wang Q, Sun Q, Jena P, et al. First-Principles Study of Magnetic Properties in V-Doped ZnO [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 063116-063118.

[18] He K H, Yu F, Ji G F, et al. Study of Optical Properties and Electronic Structure of V in ZnS by First Principles [J]. Chinese Joural of High Pressure Physics, 2006, 20(1): 56-60. (in Chinese)
何开华, 余 飞, 姬广富, 等. 第一性原理研究 ZnS 掺 V 的光学性质和电子结构 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(1): 56-60.

[19] Shen H X, Shen Y W. Study on Electronic Structure of ZnS: Mn [J]. Chinese Joural of High Pressure Physics, 2003, 17(1): 65-68. (in Chinese)
沈汉鑫, 沈耀文. ZnS 掺 Mn 的电子结构研究 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(1): 65-68.

[20] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code [J]. J Phys-Condens Mat, 2002, 14: 2717.

[21] Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. Phys Rev B, 1990,

41：7892-7895.

[22] Lee S G，Chang K J. First-Principles Study of the Structural Properties of MgS-，MgSe-，ZnS-，and ZnSe- Based Superlattices [J]. Phys Rev B，1995，52：1918-1925.

[23] Long R，English N J. Magnetic Properties of First-Row Element-Doped ZnS Semiconductors：A Density Functional Theory Investigation [J]. Phys Rev B，2009，80：1152121-1152126.

[24] Ves S，Schwarz U，Christensen N E，et al. Cubic ZnS under Pressure：Optical-Absorption Edge，Phase Transition，and Calculated Equation of State [J]. Phys Rev B，1990，42：9113-9118.

[25] Hu C E，Zeng Z Y，Cheng X Y，et al. First-Principles Calculations for Electronic，Optical and Thermodynamic Properties of ZnS [J]. Chin Phys B，2008，17(10)：3867-3874.

[26] Khenata R，Bouhemadou A，Sahnoun M，et al. Elastic，Electronic and Optical Properties of ZnS，ZnSe and ZnTe under Pressure [J]. Comput Mater Sci，2006，38(1)：29-38.

[27] Zhang Y，Tang C Q，Dai J. Anatase TiO_2 and Red-Shift Introduced by Doping with Fe：Pseudopotential Calculations and Ultraviolet Spectroscropy [J]. Acta Phys Sin，2005，54(2)：323-327. (in Chinese)
张　勇，唐超群，戴　君. 锐钛矿 TiO_2 及其掺 Fe 所导致的红移现象研究：赝势计算和紫外光谱实验 [J]. 物理学报，2005，54(2)：323-327.

[28] Zhou X，Wang S Q，Lian G J，et al. Growth of n-Type ZnO Thin Films by Using Mixture Gas of Hydrogen and Argon [J]. Chin Phys B，2006，15(1)：199-202.

First-Principles Study of Al，N Codoped p-Type ZnS

LI Sheng-Zhi[1]，LIU Jin-Chao[1]，YANG Xiang-Dong[1]，JIANG De-Qiong[2]

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics，Sichuan University，Chengdu* 610065，*China*；
2. *Institute of Solid State Physics & School of Physics and Electronic Engineering，Sichuan Normal University，Chengdu* 610068，*China*)

Abstract：The electronic structures of pure ZnS，N-doped and Al-N codoped zinc-blende ZnS were calculated by using first-principles ultrasoft pseudo-potential approach of the planar wave based upon the density functional theory，and the band structure，density of states and Mulliken charge population were studied. The calculated results revealed that N-doped ZnS caused formation of deep N acceptor levels in the band gap and the carriers(hole) which were provided by N 2*p* states were localized near the top of the valence band. But the codoping calculation revealed that the acceptor levels showed broadening and non-localizing，and the concentration of impurities，the stability of the system were enhanced. Our calculations indicate that codoping of Al and N is in more favor of the formation of p-type ZnS.

Key words：density functional theory；first-principles；codoping；electronic structure