

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

N 掺杂 *p*-型 ZnO 的第一性原理计算

陈 琨 范广涵* 章 勇 丁少锋

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

摘要: 采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了纤锌矿 ZnO 和 N 掺杂 *p*-型 ZnO 晶体的电子结构, 分析了 N 掺杂 *p*-型 ZnO 晶体的能带结构、电子态密度、差分电荷分布以及 H 原子和 N₂ 分子对 *p*-型掺杂 ZnO 的影响。

关键词: 密度泛函理论; 第一性原理; 超软赝势方法; N 掺杂纤锌矿 ZnO

中图分类号: O641; O649; O471

First-Principle Calculation of Nitrogen-Doped *p*-Type ZnO

CHEN Kun FAN Guang-Han* ZHANG Yong DING Shao-Feng

(Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, P. R. China)

Abstract: The electronic structures of pure and N-doped wurtzite ZnO were calculated using first-principle ultrasoft pseudo-potential approach of the plane wave based upon the density functional theory, and the structure change, bandstructure, density of state, the difference charge density, and the influence of *p*-type ZnO by H atom and N₂ molecule were studied.

Key Words: Density functional theory; First-principle; Ultrasoft pseudopotential method; N-doped wurtzite ZnO

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带氧化物半导体材料, 室温下禁带宽度($E_g=3.2$ eV^[1])与 GaN 等其他光电子材料相比, 具有低介电常量、大光电耦合率、高化学稳定性以及优良的压电、光电特性。并且 ZnO 的激子结合能高达 60 meV, 是一种在紫外和蓝光发射方面很有发展前景的新型光电子材料, 在太阳能电池^[2]、液晶显示器^[3]、气体传感器^[4]、紫外半导体激光器^[5]以及透明导电薄膜^[6-8]等方面具有广泛的应用前景。此外, ZnO 薄膜的外延生长温度很低, 有利于降低设备成本, 提高成膜质量和易于掺杂。ZnO 薄膜的性能随着掺杂组分和制备条件的不同而表现出很大的差异。通常在 ZnO 薄膜的形成过程中, 会产生 O 空位和 Zn 间隙原子, 这些本征缺陷使得 ZnO 呈现 *n*-型导电性, 所以对 ZnO 的 *n*-型掺杂

较容易实现; 但使得 *p*-型 ZnO 材料生长困难, 得到的 *p*-型 ZnO 稳定性不理想, 制约了 ZnO 材料在光电领域的应用^[9-12]。

在所有的受主掺杂中, N 是最适合的掺杂物。由于 N 与 O 的离子半径最接近, 使得 N 更容易替代 O 的位置。本文利用第一性原理超软赝势方法, 计算、分析了 N 掺杂 *p*-型 ZnO 晶体的电子结构和 H 原子、N₂ 分子对 N 掺杂 *p*-型 ZnO 的影响。

1 模型构建与计算方法

1.1 模型构建

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 *P63/mc* 空间群, 对称性为 *C6v-4*, 晶格常数 $a=b=0.3249$ nm, $c=0.5206$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。其中 cla 为 1.602, 较

Received: August 13, 2007; Revised: September 4, 2007; Published on Web: November 26, 2007.

*Corresponding author. Email: chk0521@163.com; Tel: +8620-85214428-813.

国家自然科学基金(50602018)、广东省自然科学基金(06025083)、广东省科技攻关计划(2006A10802001)、广州市科技攻关重大项目(2005Z1-D0071)资助

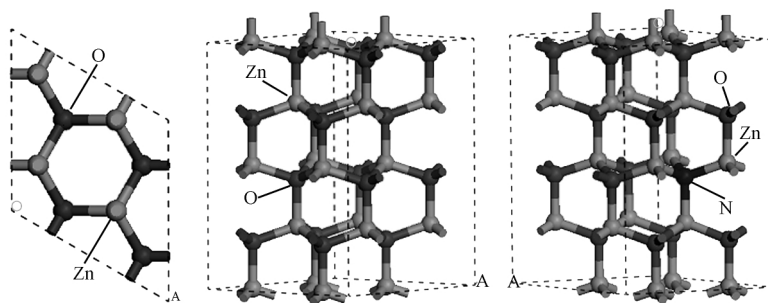


图1 ZnO 纤锌矿的超晶胞结构

Fig.1 Crystal structures for ZnO wurtzite supercell

(a) the top view of ZnO supercell, (b) the side view of ZnO supercell, (c) the side view of $N_{0.0025}ZnO_{0.9975}$ supercell.The $ZnO(2 \times 2 \times 2)$ wurtzite supercell is made by extending two units along lattice vectors a, b, c .

之理想六角密堆积结构的 1.633 稍小. c 轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm, 其他方向为 0.1973 nm, 其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成. 文中计算所用的超晶胞结构如图 1 所示. 从图中可以看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥, 它的棱长小于底面边长, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长. 因此晶体中 O^{2-} 配位多面体为 $Zn-O_4$ 四面体.

1.2 计算方法

文中所有的计算工作均由 MS 软件中的 Castep 软件包完成. Castep 软件^[13]是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序: 利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[14]. 计算中电子与电子间相互作用中的交换相关效应通过 GGA 的 PBE 计算方案进行处理, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展, 为尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势(ultrasoft pseudopotential, USP)^[15]来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 H、O、N、Zn 各原子的价电子组态分别为 $H 1s^1$ 、 $O 2s^2 2p^4$ 、 $N 2s^2 2p^3$ 、 $Zn 3d^{10} 4s^2$.

我们先计算了 N 掺杂 ZnO 与本征 ZnO 在 Γ 点处晶

表 1 N 掺杂 ZnO 与本征 ZnO 在 Γ 点处晶格常数、自由能、带宽、上价带宽度随平面波截断能量(E_{cut})增加的变化关系Table 1 Lattice parameter, final free energy, band gap, width of top valence band at the Γ point for N doped ZnO and ZnO with increasing cutoff energy (E_{cut})

| E_{cut}/eV | a/nm | c/nm | G/eV | E_g/eV | Width of top valence band |
|--------------|-------------------|----------------|------------------------|---------------|---------------------------|
| 340 | 0.3265*(0.3274**) | 0.5292(0.5271) | -34323.886(-34323.886) | 0.7935(0.954) | 6.247(5.746) |
| 360 | 0.3263(0.3269) | 0.5279(0.5261) | -34324.449(-17246.457) | 0.7967(0.965) | 6.271(5.775) |
| 380 | 0.3250(0.3258) | 0.5275(0.5260) | -34324.532(-17246.525) | 0.8007(0.966) | 6.300(5.803) |
| 400 | 0.3251(0.3257) | 0.5274(0.5258) | -34324.562(-17246.530) | 0.8102(0.970) | 6.306(5.804) |

* $N_{0.0025}ZnO_{0.9975}$, **ZnO

格常数、自由能、带隙、上价带宽度随平面波截断能量增加的变化关系, 如表 1 所示. 可以看出, 当平面波截断能从 380 eV 增加到 400 eV 时, 体系的各项指标浮动很小, 趋于稳定, 达到收敛性要求. 下面所进行的计算在倒易的 k 空间中, 取平面波截断能量 $E_{cut} = 380$ eV, 迭代过程中的收敛精度为 2×10^{-5} eV·atom⁻¹, 即作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV·nm⁻¹, 内应力不大于 0.1 GPa, Brillouin 区的积分计算采用 $8 \times 8 \times 6$ Monkhorst-Park^[16,17] 特殊 k 点对全 Brillouin 区求和. 能量计算都在倒易空间中进行, 为了得到稳定精确的计算结果, 先优化晶胞的结构, 得到晶胞参数后, 再优化其内坐标, 在此基础上计算电子特性.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 体相的计算

为获得 ZnO 基态的晶格属性, 确定晶格常数 a 和 c , 利用实验晶格参数对 ZnO 超原胞进行了几何结构优化. 按照超原胞能量与体积关系的最小化原理得到的超原胞的晶体结构参数如表 2 所示. 由表 2 可以看出, 经优化后得到的原胞体积 V_0 与实验值^[18] 偏差约为 1.6%, cla 值为 1.614, 与实验值 1.602 符合得很好. 经过计算可得到 ZnO 的形成能为 3.63 eV, 与实验值 3.6 eV^[19] 很接近. 用晶格参数的实验值进行几何结构优化后, 计算了理想 ZnO 晶体的能带

表 2 ZnO 的晶格常数和原胞体积(V_0)
Table 2 Lattice parameters and original cell volume (V_0) of ZnO

| | a/nm | c/nm | c/a | V_0/nm^3 |
|----------------------------|---------------|---------------|-------|-------------------|
| calculated | 0.3258 | 0.5260 | 1.614 | 0.048368 |
| experiment ^[18] | 0.3249 | 0.5206 | 1.602 | 0.047592 |

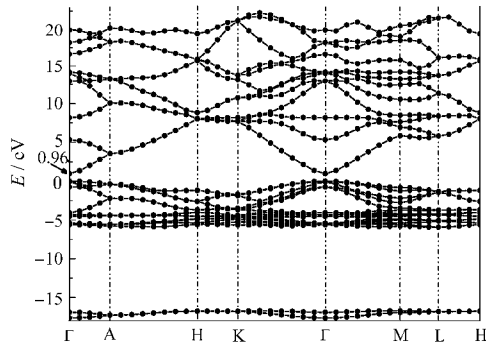


图 2 纤锌矿 ZnO 的能带结构图
Fig.2 Band structure of wurtzite ZnO

结构、总体态密度和分波态密度. 图 2 为纤锌矿 ZnO 的能带结构图. 可以看出, ZnO 的价带基本上可以分为两个区域, 即 $-6.0 \sim -4.0$ eV 的下价带、 $-4.0 \sim 0$ eV 的上价带区. 图 3 为 ZnO 的总态密度图, 图 4 为 ZnO(a)、O(b)、Zn(c) 的分波态密度图. 从图 3 和图 4 中可以看出, ZnO 上价带区主要是由 O 2p 态形成的; 而下价带区则主要是 Zn 3d 态贡献的; 对于由 O 2s 态贡献的在 -18 eV 处的价带部分, 由于与其他两个价带之间的相互作用较弱, 将不作讨论. 对于导带部分, 其主要来源于 Zn 4s 态的贡献, 且电子具有明显的从 Zn 4s 态到 O 2p 态的跃迁过程, 引起氧位置处的局域态密度的引力中心向低能级方向移动, 表明理想 ZnO 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属氧化物半导体材料. 尽管采用了 GGA 近似, 但计算的带隙值 ($E_g=0.96$ eV) 仍然偏低, 这主要是由于 GGA 与 LDA 都存在 E_g 计算值偏低的普遍性问题. 对 ZnO 晶体而言, 主要是计算中过高地估计了 Zn 3d 的能量, 造成 Zn 3d 与 O 2p 相互作用

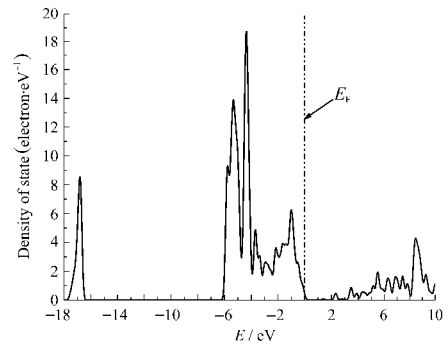


图 3 ZnO 的总态密度图
Fig.3 Total density of state of ZnO

的增大, 结果使价带带宽增大, 带隙偏低. 但这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析, 尤其是对于 Γ 点处的能带结构与文献[20]的理论值和实验值完全符合. 从计算得到的纤锌矿 ZnO 能带结构图(图 2)中可以看出, ZnO 是一种直接禁带半导体, 导带底和价带顶位于 Brillouin 区的 Γ 点处. 来源于 Zn 3d 态的下价带部分能级变化非常缓慢, 而 O 2p 贡献的上价带部分相对于导带却比较平滑, 因此价带空穴具有大的有效质量.

2.2 掺杂计算

2.2.1 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 晶格常数变化

通过计算, 得到的 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 晶格常数如表 3 所示. 可以看出, 氮的掺入基本没有改变 ZnO 的晶格结构. 一般说来, GGA 在计算晶格常数时所得结果会略微偏大, 不如 LDA 的精确, 但 GGA 作为对 LDA 近似的一种改进, 其在总能、电离能、电子亲和力等方面要优于 LDA 近似^[21]. 由于 O^{2-} 的离子半径为 0.132 nm, O 的共价半径为 0.073 nm, N^{3-} 的离子半径为 0.146 nm, N 的共价半径为 0.075 nm, 由后面的集居分析可以得出, N 与 Zn 之间化学键的共价成分大于 O 与 Zn 之间化学键的共价成分, 所以 N 以替位原子的形式掺杂时原胞体积反而有所减小, 与实验^[22]结果相符, 但由于 N、O 的离子半径和共价半径

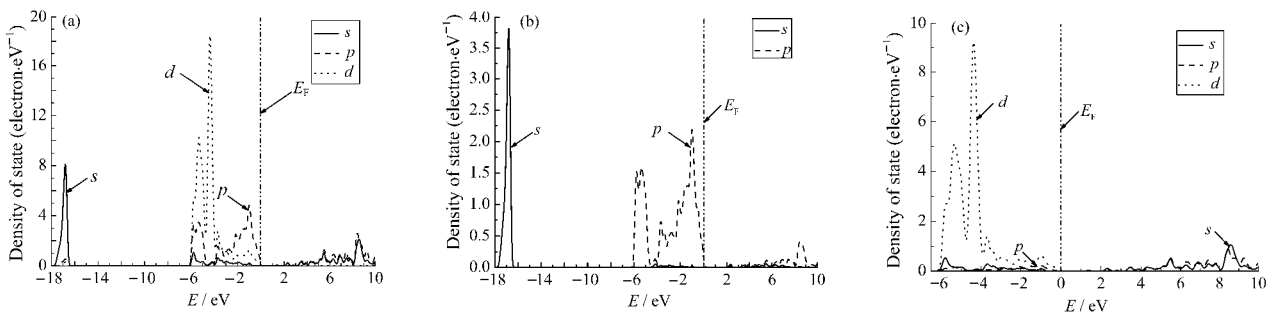


图 4 ZnO(a)、O(b)、Zn(c)的分波态密度图
Fig.4 Partial density of state of ZnO (a), O (b), Zn (c)

表 3 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的晶格常数和原胞体积(V_0)
Table 3 Lattice parameters and original cell volume (V_0) of $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$

| | a/nm | c/nm | V_0/nm^3 |
|--------------------------|--------|--------|------------|
| ZnO | 0.3258 | 0.5260 | 0.048368 |
| $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ | 0.3250 | 0.5275 | 0.048335 |

相差不大, 所以超胞体积变化很小.

2.2.2 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的能带与态密度

$N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的能带结构图如图 5 所示. 通过和 ZnO 体相的能带图对比可以发现, $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的能带图中在 -12.8 eV 处出现了一条很细的能带. 图 6 为 N(a)、N 最邻近 Zn(b)、N 次邻近 O(c) 的分波态密度图. 从图 6(a) 可以看出, 这条很细的强局域带主要来自 N 的 $2s$ 态. 通过图 2 与图 5 的对比, 可以看出由于 N 的掺入使得带隙($E_g=0.8$ eV) 略为减小. 因为在固体中, DFT 对多粒子体系的激发态, 特别是半导体和绝缘体带隙, E_g 的理论计算值一般要比实验数值低 30%–50%, 所以对于本征与掺杂体系 E_g 的理论计算值, 都要低于相应的实验值. 但针对同一个计算体系, 在计算环境相同的情况下, 变化的只是 O、N 的含量比, 这时使用 DFT 方法计算出来的 E_g 值之间是具有可比性的. 从图 5、图 6 可以看出, -18 – -6.5 eV 附近的峰值主要来源于 O $2s$ 态电子, -7 – -4.5 eV 附近的峰值主要来源于 Zn $3d$ 态、O 和 N 的 $2p$ 态电子, -3 – -1 eV 附近的峰值主要来自 O $2p$ 态电子. 由图 6(a–c) 可看出, 在费米能级附近的峰值主要是由 N $2p$ 态和 N 次邻近 O $2p$ 态杂化所形成, 掺入杂质后, 邻近的 Zn 原子态密度变得弥散, 向高能方向展开. 图 7 为 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 与本征 ZnO 的总态密度差分图. 从图 6、7 可清楚地看出, 由于 N 的掺入使得费米能级进入价带形成简并态, 对费米能级以上, 价带顶以下的态密度进行积分, 得到积分密度为 1.507, 对整个价带进行积分, 得到总态密度积分为 288.577. N 元素掺杂的 ZnO 在

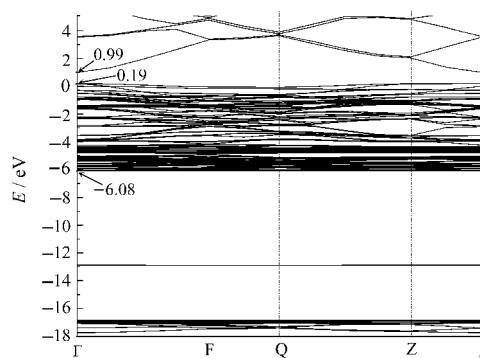


图 5 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的能带结构图
Fig.5 Band structure of $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$

价带顶附近出现了多余的载流子-空穴, 这是由于杂质能级中空穴之间的相互排斥效应而使载流子局域于价带顶附近, 在费米能级 E_F 附近引入了一窄的深受主能级, 能级带宽来源于 N 元素轨道间的重叠. 对于导带部分, 其主要来源于 Zn $4s$ 态的贡献.

2.2.3 差分电荷密度分布及电荷集居分析

通过差分电荷密度分布图和电子集居数的分析, 可以了解固体单胞中原子间的成键情况、电荷分布、转移和化学性质. 我们计算了未掺杂和掺杂情况下的差分电荷密度分布和电荷集居分布. 图 8(a)、(b) 示出 ZnO 与 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的差分电荷密度分布. 由图可见, 在未掺杂和掺杂情况下, 其原子间的成键性质差异很大, 原子间的相互作用也存在不同, 体系中电荷发生重新分配. 对未掺杂的 ZnO, 锌和氧之间形成包含离子键成分的共价键, 原子周围的电子云显示具有方向性的共价键特征. 而对掺杂体系, 电荷分布发生了很大的变化, 图中清楚地反映了掺杂原子与其邻近原子之间存在相互作用的电荷分布特征: 当 N 原子置换 O 原子后, N 原子与周围原子之间的相互作用减弱, 相邻的 N–Zn 与 Zn–O 键有断裂的趋势, 释放出电子, 在杂质周围形成空穴, 大量空穴之间的相互排斥效应将使载流子在能隙中形成一窄的深受主能级.

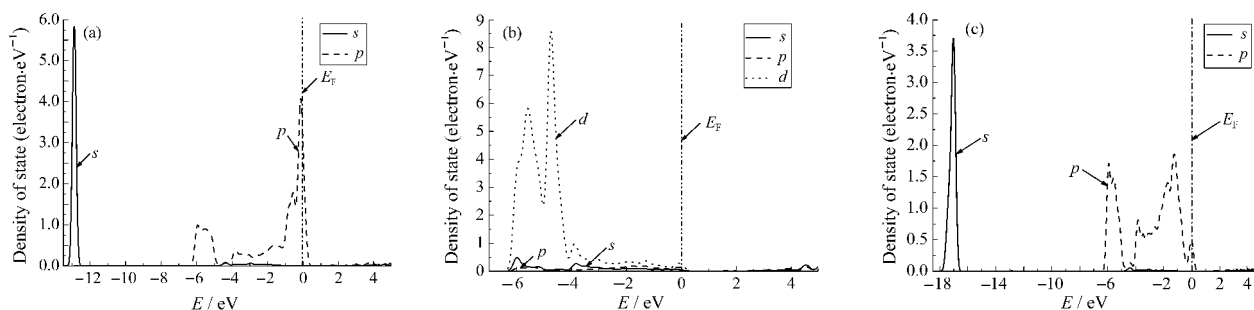


图 6 N(a)、N 最邻近 Zn(b) 及 N 次邻近 O(c) 的分波态密度图
Fig.6 Partial density of state of N (a), Zn neighbors of N (b), and O second neighbors of N (c)

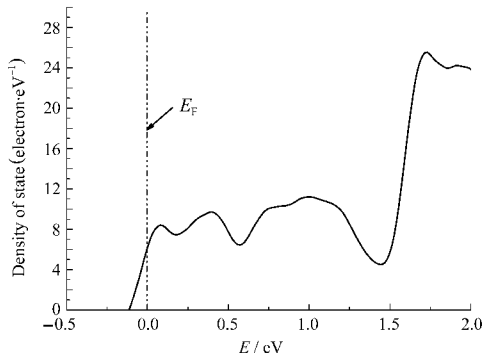


图 7 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 与本征 ZnO 的总态密度差分图
Fig.7 The difference of the total density of state of $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ and ZnO

表4为原子的电荷集居重叠数与键长数据. 从电荷集居重叠数可以看出, N 原子与周围的Zn 原子形成包含弱离子键成分的共价键, 并且平行于*c*轴方向的离子键成分比垂直于*c*轴方向的弱, 这是由于N的电负性比O的电负性弱. 而Zn原子与O原子之间键长比未掺杂时有所增加, 沿*c*轴方向集居数变化不大, 与*c*轴垂直方向集居数减小, 成键的共价性减弱, 这与前文差分电荷密度分布的讨论一致.

3 H原子和N₂分子对*p*-型掺杂ZnO的影响

3.1 H 原子的影响

计算得到的 H 原子与 N 原子结合的 4 种情况如图 9 所示, 其中 H₁ 为与 *c* 轴平行 H 原子, H₂ 为与 *c* 轴垂直 H 原子, H₃ 为与 *c* 轴平行的桥位 H 原子, H₄ 为与 *c* 轴垂直的桥位 H 原子. 通过计算可得出, 这四种情况下体系的能量和超原胞体积相差不大, 其中 H₄ 体系的系统能量最低, 体系最为稳定, 如表 5 所示. 下面的讨论都是在 H₄ 的基础上进行的.

H 原子的出现使得 N 上未配对的单电子得以配对. 由于这种原因, 体系中的空穴和能隙中因空穴而形成的受主能级消失, 杂质的 *p*-型效应消失, 可以从图 10 中清楚地看出.

3.2 N₂ 的影响

如果在替位掺杂时, O 不是被 N 原子替代而是被 N₂ 分子所替代, 这时与 N₂ 分子最邻近的 Zn 的两个价电子将占据替代 O 位 N₂ 分子的反键态, N₂ 分子的

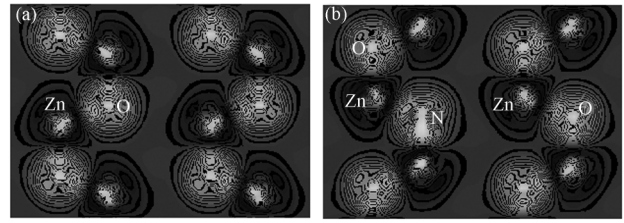


图 8 ZnO 典型晶面(110) (a)和 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 典型晶面(110) (b)的差分电荷密度分布图

Fig.8 Plot (110) surface of difference of the charge density contour for ZnO (a), $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ (b)

作用相当于一个浅双重施主^[23], 这和 ZnSe 中 N₂ 分子替代 Se 时的情形很相似^[24]. 图 11 为 (N₂)_o ZnO 的能带结构图. 可以清楚地看到, 此时费米能级进入导带, 体系呈现为 *n*-型 ZnO.

还计算了 ZnO、 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 、H 存在 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 和 (N₂)_o ZnO 的结合能, 分别为 191.954、189.601、194.164 和 197.82 eV. 可见, $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的结合能低于 ZnO, 从而 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的稳定性不如 ZnO, 这是由于强烈的受主-受主排斥作用增加了系统的能量, 使得 N 受主局域化特征更加明显, 从而降低了 N 掺杂的固溶度, 导致 N 原子不稳定, 掺杂浓度低, 电阻率高, 重复性差. 但是 H 存在 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 和 (N₂)_o ZnO 与 ZnO 相比, 结合能较高, 稳定性较强, 所以在 N 掺杂 ZnO 时由于 H 原子的存在和 N 源分解不完全^[24]产生 N₂ 分子等原因, 很容易生成 H 存在 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 和 (N₂)_o ZnO, 使得材料的掺杂效率降低, 因此, 应该在 N 掺杂 ZnO 的化学反应中尽量避免 N₂ 分子的影响, 比如选取 NO 或 NO₂ 作为掺杂时的 N 源^[25].

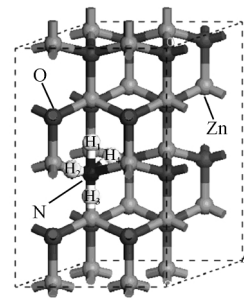


图 9 H 存在的 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 超原胞

Fig.9 The side view of $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ supercell with H

表 4 原子间的集居重叠数 (*n*)与键长(*l*)

Table 4 Population number (*n*) and band length (*l*) between atoms

| Bond | Zn—O ¹ | Zn—O ² | N—Zn ³ | N—Zn ⁴ | Zn—O (doped) ⁵ | Zn—O (doped) ⁶ |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>n</i> | 0.40 | 0.44 | 0.60 | 0.67 | 0.37 | 0.43 |
| <i>l/nm</i> | 0.1990 | 0.1994 | 0.1944 | 0.1934 | 0.2014 | 0.2006 |

1) perpendicular *c* axis; 2) collateral *c* axis; 3) perpendicular *c* axis; 4) collateral *c* axis; 5) perpendicular *c* axis; 6) collateral *c* axis

表 5 H 存在 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 的晶格常数、超胞体积、系统能量和带隙

Table 5 Lattice parameters, original cell, final energy, and energy gap of $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ with H

| | a/nm | c/nm | V_0/nm^3 | Final energy (eV) | E_g/eV |
|----------------|--------|--------|------------|-------------------|----------|
| H ₁ | 0.3298 | 0.5234 | 0.049125 | -34341.482 | 0.76 |
| H ₂ | 0.3281 | 0.5328 | 0.049500 | -34341.576 | 0.67 |
| H ₃ | 0.3287 | 0.5315 | 0.049622 | -34341.578 | 0.43 |
| H ₄ | 0.3257 | 0.5307 | 0.048999 | -34341.633 | 0.79 |

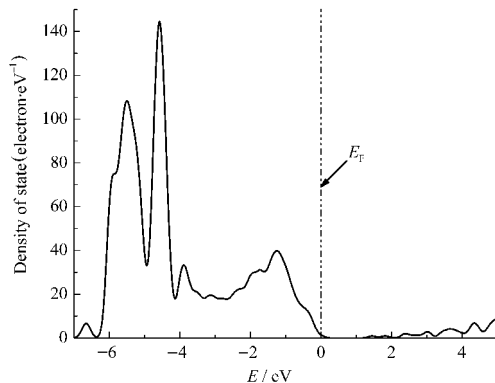


图 10 H 存在的 $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ 总态密度

Fig.10 Total density of state of $N_{0.0625}ZnO_{0.9375}$ with H

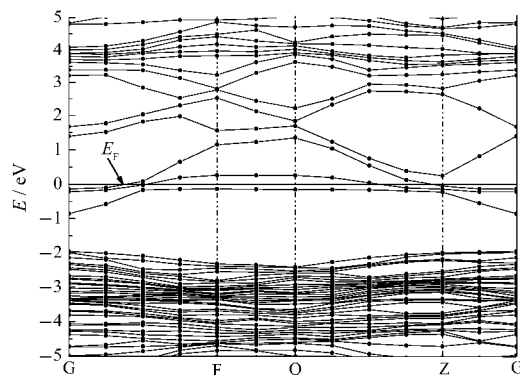


图 11 $(N_2)_0 ZnO$ 的能带结构图

Fig.11 Band structure of $(N_2)_0 ZnO$

4 结论

1) 本文采用密度泛函理论 GGA 的超软赝势带计算方法, 研究了纤锌矿 ZnO 及 N 掺杂 ZnO 的电子结构. 分析了 N 掺杂 ZnO 晶体的能带结构、电子态密度、差分电荷分布以及 H 原子和 N_2 分子对 p-型掺杂 ZnO 的影响.

2) 计算和分析结果表明, N 是比较理想的 ZnO p-型掺杂剂, 能够在能隙中形成一窄的深受主能级.

3) H 原子和 N_2 分子的存在会大大降低掺杂效率, 对 p-型掺杂产生不利影响, 应该在反应中尽量避免.

References

- Fan, X. M.; Lian, J. S.; Guo, Z. X.; Lu, H. J. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **239**: 176
- Bar, M.; Reichardt, J.; Grimm, A. *J. Appl. Phys.*, **2005**, **98**: 05370221
- Hyun, J. K.; Ho, N. L.; Jae, C. P. *J. Curr. Appl. Phys.*, **2002**, **2**: 451
- He, H. B.; Fan, Z. X. *J. Acta Optica Sinica*, **1998**, **18**: 1676 [贺洪波, 范正修. 光学学报, **1998**, **18**: 1676]
- Rui, J. H.; Jiand, D. S.; Hong, B. H. *J. Chin. Opt. Lett.*, **2005**, **3**: 428
- Peng, X. P.; Yang, Y. H.; Song, C. A. *J. Acta Optica Sinica*, **2004**, **24**: 1459 [朋兴平, 杨映虎, 宋长安. 光学学报, **2004**, **24**: 1459]
- Zhou, X.; Wang, S. Q.; Lian, G. J.; Xiong, G. C. *Chinese Phys.*, **2006**, **15**: 199
- Wang, Z. J.; Song, L. J.; Li, S. C.; Lu, Y. M.; Tian, Y. X.; Liu, J. Y.; Wang, L. Y. *Chinese Phys.*, **2006**, **15**: 2710
- Sheng, S.; Fang, G. J.; Yuan, L. Y. *Materials Science & Technology*, **2006**, **14**: 6 [盛 苏, 方国家, 袁龙炎. 材料科学与工艺, **2006**, **14**: 6]
- Zhang, F. C.; Zhang, Z. Y.; Yan, J. F.; Zhang, W. H. *Electronic Components & Materials*, **2006**, **25**: 5 [张富春, 张志勇, 阎军锋, 张威虎. 电子元件与材料, **2006**, **25**: 5]
- Lu, Y. F.; Ye, Z. Z.; Zeng, Y. J.; Chen, L. L.; Zhu, L. P.; Zhao, B. H. *Journal of Inorganic Materials*, **2006**, **21**: 6 [卢洋藩, 叶志镇, 曾显嘉, 陈兰兰, 朱丽萍, 赵炳辉. 无机材料学报, **2006**, **21**: 6]
- Zeng, Y. J.; Ye, Z. Z.; Lü, J. G.; Li, D. Y.; Zhu, L. P.; Zhao, B. H. *Journal of Inorganic Materials*, **2005**, **20**: 3 [曾显嘉, 叶志镇, 吕建国, 李丹颖, 朱丽萍, 赵炳辉. 无机材料学报, **2005**, **20**: 3]
- Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, **14**: 2717
- Keiji, W.; Masatoshi, S.; Hideaki, T. *Electrochemistry*, **2001**, **69**: 407
- Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**: 5188
- Pack, J. D.; Monkhorst, H. J. *Phys. Rev. B*, **1977**, **16**: 1748
- Kisi, E.; Elcombe, M. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1989**, **45**: 1867
- David, R. L. *Handbook of chemistry and physics*. 73 ed. Florida: CRC Press Inc., 1992: 785
- Harish, K. Y.; Sreenivas, K.; Vinay, G. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **99**: 83507
- Stampfl, C.; Van de Walle, C. G. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**: 5521
- Chen, L. L.; Lu, J. G.; Ye, Z. Z.; Lin, Y. M.; Zhao, B. H.; Ye, Y. M.; Li, J. S.; Zhu, L. P. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: 252106
- Eun, C. L.; Kim, Y. S.; Jin, Y. G.; Chang, K. J. *Phys. Rev. B*, **2001**, **64**: 085120
- Cheong, B. H.; Park, C. H.; Chang, K. J. *Phys. Rev. B*, **1995**, **51**: 10610
- Yan, F. Y.; Zhang, S. B. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, **86**: 5723