

ZnO 高掺杂 Ga 的浓度对导电性能和红移效应影响的第一性原理研究*

侯清玉[†] 赵春旺 金永军 关玉琴 林琳 李继军

(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

(2009 年 7 月 1 日收到; 2009 年 11 月 19 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 在相同环境条件下建立了浓度不同的由 Ga 原子取代 Zn 原子的 $Zn_{1-x}Ga_xO$ 模型. 对低温高掺杂 Ga 原子的 $Zn_{1-x}Ga_xO$ 半导体的能带结构、态密度和吸收光谱进行了计算. 结果表明: Ga 原子浓度越大, 进入导带的相对电子数越多, 但是电子迁移率反而减小. 通过对掺杂和未掺杂 ZnO 的电导率以及最小间隙带宽度分别进行了比较, 发现 ZnO 半导体在高掺杂 Ga 原子的条件下, 掺杂浓度越低导电性能越强; 而当高掺杂 Ga 原子含量增加到一定程度时, 最小间隙带随掺杂浓度增加而减小. 同时还发现在高能区产生吸收光谱红移的现象. 计算所得结果与实验中 $Zn_{1-x}Ga_xO$ 的原子 Ga 掺杂量 x 超过 0.04 的变化趋势一致.

关键词: ZnO 高掺杂 Ga, 电导率, 红移, 第一性原理

PACC: 7115A, 7115H, 7120F, 7850

1. 引 言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体光电材料, 室温禁带宽度为 3.37 eV, 自由激子结合能高达 60 meV, 远大于 GaN 的结合能 (25 meV) 和 ZnSe 的结合能 (22 meV). ZnO 薄膜制备温度低, 价格低廉, 而且抗辐射性能好. 因此, ZnO 是一种极具发展和应用潜力的半导体材料, 有望在不久的将来取代 III-V 族半导体材料, 在短波长发光二极管、激光器和太阳能电池等众多领域得到广泛的应用^[1-3]. 采用 Al, Ga 等 III 族元素进行掺杂^[4-7], 人们已经制备出了性能较好的 n 型 ZnO. 目前, 第一性原理计算已广泛地应用于材料微观性能的研究, 日益受到研究者的重视. 靳锡联等^[8]用第一性原理方法研究了 ZnO 掺杂 Mg 所致的禁带宽度增大现象. Sun 等^[9]计算了高压情况下 ZnO 的电子结构及光学性质. 段满益等^[10]计算了 C 掺杂后 ZnO 的电子结构和光学性质. 陈琨等^[11]研究了 In/N 共掺杂的 ZnO 第一性原理计算. 赵慧芳等^[12]计算了 N/Ga 共掺杂实现 p 型 ZnO 的第一性原理研究. 虽然对 ZnO 的理论计算和实验研

究已经取得了突破性进展. 但是在 Ga 原子高浓度掺杂的条件下, ZnO 掺杂的第一性原理理论计算中还存在亟待解决的问题. 文献 [13] 指出: ZnO 掺杂 Ga 后在导带底出现大量由 Ga 原子贡献的自由载流子——电子, 明显提高了电导率, 改善了 ZnO 的导电性能, 提高了薄膜质量; 与未掺杂的能带比较, 随着掺杂浓度的增加, 能带向低能方向移动, 光学带隙 E_g 展宽, 显示 Burstein-Moss (B-M) 移动效应. 这说明电子浓度越高电导率也越高, 光学带隙 E_g 展宽并发生蓝移. 文献 [13] 的结论在轻掺杂非简并玻耳兹曼分布的电子系统条件下才成立, 但在 ZnO 高掺杂 Ga 原子的简并半导体费米分布的电子系统条件下欠妥. 本文在高掺杂 Ga 原子的不同浓度条件下, 用第一性原理进行了探究.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

理想的 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6v4$, 晶格常数 $a = b = 0.325$ nm, c

* 国家自然科学基金 (批准号: 10862002) 和内蒙古工业大学科研计划 (批准号: ZD200916) 资助的课题.

[†] E-mail: by0501119@126.com

$= 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $c/a = 1.602$, 较理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小. c 轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm , 其他方向的 Zn—O 键长为 0.1973 nm , 其晶胞由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积反向套构而成. 本文对纤锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.125, 0.25$) 合金进行研究, 即建模未掺杂的晶胞、1 个 Ga 原子取代 1 个 Zn 原子的 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ ($2 \times 2 \times 1$) 超晶胞和 2 个 Ga 原子取代 2 个 Zn 原子的 $\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}$ ($2 \times 2 \times 1$) 超晶胞.

2.2. 计算方法

本文采用密度泛函理论广义梯度近似下的平面波赝势方法^[14-17], 计算采用非自旋极化处理, 能量截断半径设为 340 eV . 对不同掺杂量下, ZnO 高掺杂 Ga 原子中电子进入导带的相对平均电子数、电子散射迁移率以及高能区吸收光谱红移现象进行研究.

3. 计算结果及讨论

3.1. 电导率分析

首先对计算模型分别进行了几何优化, 然后对晶胞进行了等价分析. 计算发现, ZnO 中的 O 原子和 Zn 原子的电荷分布是等价的. 同时对 Ga 原子掺杂量 $x = 0.125, x = 0.25$ 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ ($2 \times 2 \times 1$) 超晶胞结构中掺入的 Ga 原子相对位置对系统能量的影响也进行了运算, 分别找到最有可能掺入 Ga 原子存在的位置, 其系统能量最低, 结构最稳定. 未掺杂和掺杂 Ga 原子不同浓度的三个模型的总态密度分布如图 1—图 3 所示, 图中费米能作为能量零点, VB 表示价带, CB 表示导带.

我们从未掺杂 ZnO 晶胞的总态密度分布 (图 1) 很容易看出, 费米面在价带顶附近, 表现为绝缘体.

从图 2 和图 3 比较可以看出, 不同 Ga 原子掺杂量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ 超晶胞的费米面进入导带的程度不同, 说明各自进入导带中的相对电子数 n_i 也不同. 从图 2 和图 3 占据电子的部分态密度经软件积分运算可得到电子进入导带的相对电子数, Ga 原子掺杂量 $x = 0.125$ 的 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ 超晶胞的导带内进入相对电子数 n_1 约为 1.018 ; 而 Ga 原子掺杂量 $x = 0.25$ 的 $\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}$ 超晶胞的导带内进入相对电子数 n_2

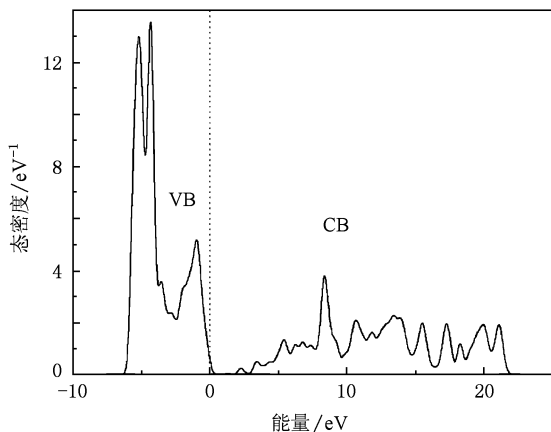


图 1 未掺杂的 ZnO 晶胞的总态密度分布

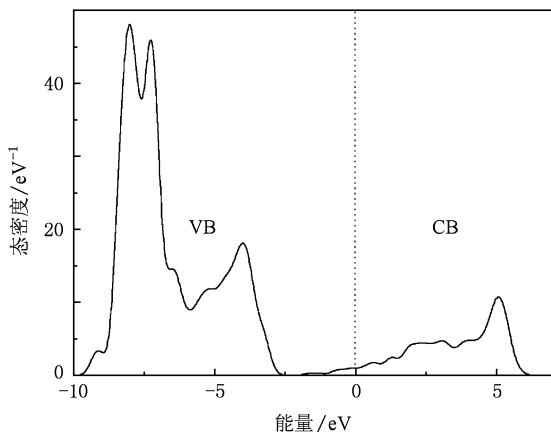


图 2 掺杂 Ga 原子后 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ 超晶胞的总态密度分布

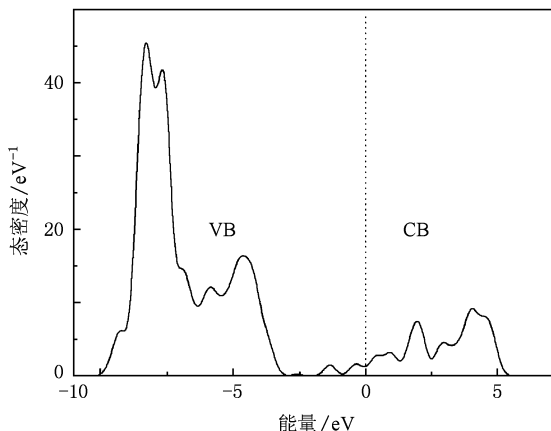


图 3 掺杂 Ga 原子后 $\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}$ 超晶胞的总态密度分布

约为 1.737 . 根据上述已知数据, 得到 Ga 原子掺杂量 x 和进入导带的相对电子数 n_i 的变化关系, 结果如图 4 所示. 从图 4 中容易看出, 掺杂量 x 越大, 导

带内进入的相对电子数 n_i 也越大. 这说明掺杂浓度越高, 导带内进入的相对电子数就越大.

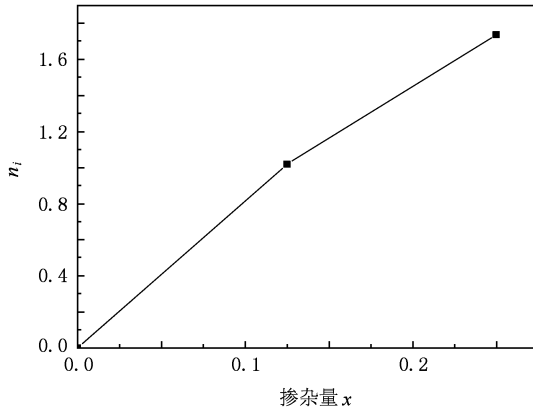


图4 Ga 原子的掺杂量 x 与进入导带内相对电子数 n_i 的关系

文献[13]认为, Ga 原子的掺杂浓度越高进入导带的相对电子数越多, 导电性能越强. 但是在高掺杂 Ga 原子的条件下, 只考虑掺杂后进入导带的相对电子数的大小就给出导电性能强弱的结论欠妥, 实际上, 此时导电性能的强弱还与电子的迁移率有关.

在低温条件下, ZnO 半导体散射以电离杂质为主, 掺杂 Ga 原子后, 使它们形成库仑势场, 库仑势场局部地破坏杂质附近的周期性势场, 它就是电子散射的附加势场. 当电子运动到电离杂质附近时, 由于库仑势场的作用, 使电子发生散射. 根据半导体理论可知, 掺杂浓度为 N_i 的电离杂质对载流子的散射概率 P_i 与温度 T 的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}. \quad (1)$$

因为平均自由时间 τ_i 是散射概率的倒数, 所以电离杂质的平均自由时间为

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}. \quad (2)$$

根据电子迁移率公式, μ_i 可表示为

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_e^*}, \quad (3)$$

其中 m_e^* 是电子的有效质量. 显然, 迁移率 μ_i 与平均自由时间 τ_i 成正比.

文献[18]指出, 当杂质浓度 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时被认为轻掺杂, 迁移率随杂质的变化不大, 可以认为是常数. 我们研究 Ga 原子掺杂后 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ ($2 \times 2 \times 1$) 超胞和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}$ ($2 \times 2 \times 1$) 超胞. 计算后分别得到前者的杂质浓度为 $4.94 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 后者的杂质浓度为 $9.70 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 两者的杂质浓

度都远超过轻掺杂的杂质浓度. 这说明本文建立的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ 超胞模型是高掺杂的.

由于 Ga 原子掺杂后 ZnO 半导体是 n 型半导体, 电子电导率 σ_i 可表示为

$$\sigma_i = \frac{n_i q^2 \tau_i}{m_e^*}, \quad (4)$$

其中 q 是电子的电量. 由于同等环境条件下温度是一定的, 所以我们只要比较两者的电导率大小, 就能阐明 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ 半导体中 Ga 原子浓度高低对导电性能影响的强弱程度. 将 Ga 原子掺杂量 $x = 0.125$ 的 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ 超胞的电子电导率设为 σ_1 , Ga 原子掺杂量 $x = 0.25$ 的 $\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}$ 超胞的电子电导率设为 σ_2 . 由两者的不同 Ga 原子浓度和以上得出的进入导带的相对电子数可知

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\frac{n_1 q^2 \tau_1}{m_e^*}}{\frac{n_2 q^2 \tau_2}{m_e^*}}. \quad (5)$$

将相应的数值代入 (5) 式后可得 $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{1.018 \times 16 \times 2}{1.737 \times 16} \approx 1.172$. 由此可知 $\sigma_1 > \sigma_2$. 这说明在低温高掺杂 Ga 原子的条件下, 掺杂浓度越低电导率越高. 这一结果与文献[19]实验得到的 Ga 原子掺杂量超过 0.04 的电导率变化趋势相一致.

3.2. 简并化分析

从图 2 和图 3 可以发现: 两者的费米面都进入了导带, 说明本文采用的模型是 n 型高掺杂简并半导体. 导带底附近的量子态基本上被电子所占据. 而导带中的电子数也很多, 不满足 $[1 - f(E)] \ll 1$ 的玻尔兹曼分布条件, 而满足费米分布. 因此本文中所研究的 ZnO 高掺杂 Ga 原子半导体是简并半导体.

3.3. 最小间隙带分析

计算得出未掺杂晶胞、Ga 原子掺杂量 $x = 0.125, 0.25$ 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ 超胞 ($2 \times 2 \times 1$) 的能带结构如图 5—图 7 所示.

由图 5 可知, 对于未掺杂晶胞 ZnO 的能带结构, 其价带由 Zn3d 和 O2p 两部分组成, 但两者重叠较小, 价带顶主要是 O2p 电子, 导带部分主要由 Zn4s 态组成. 此结果与文献[20]的结果相似, 这里不再赘述. 从图 5 还可以得出未掺杂晶胞 ZnO 的最

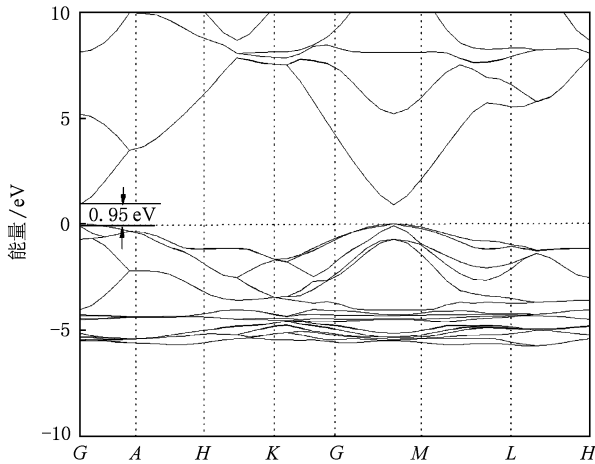
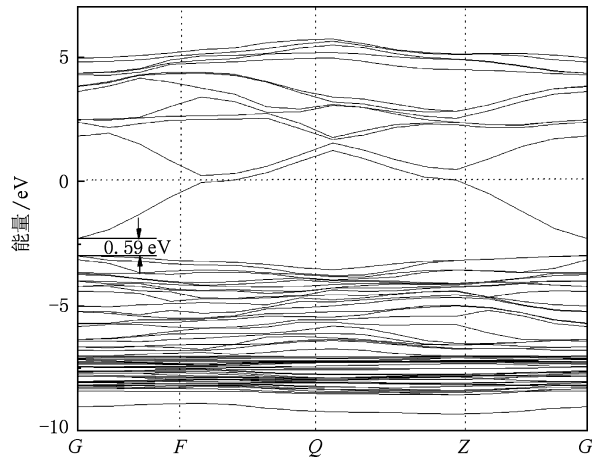
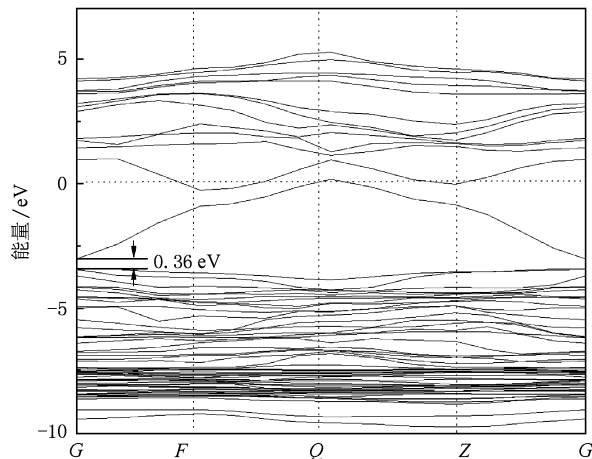
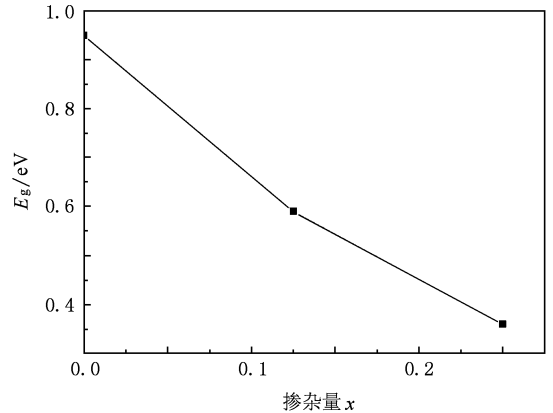


图5 未掺杂 ZnO 晶胞的能带分布

图6 Ga 原子掺杂量 $x = 0.125$ 的 $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ 超胞的能带分布图7 Ga 原子掺杂量 $x = 0.25$ 的 $\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}$ 超胞的能带分布

小带隙 E_g 约为 0.95 eV , 比实验值 (3.37 eV) 低得多, 这主要是由于广义梯度近似与局域密度近似都存在 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 Zn3d 的能量, 造成 Zn3d 和 O2p 相互作用的增大, 结果使价带带宽增大, 带隙偏低^[21], 但这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析^[8-12]. 由图 5—图 7 可知, 最小带隙宽度分别约为 0.95 和 $0.59, 0.36 \text{ eV}$. 根据上述已知数据, 得到 Ga 原子掺杂量 x 与最小带隙 E_g 的关系, 结果如图 8 所示. 从图 8 容易看出, 掺杂浓度越高最小带隙就越窄. 计算所得到的结果和 Nunes 等^[19] 实验中 Ga 原子的掺杂量超过 0.04 的变化趋势相一致. 文献[13]中并没有涵盖这一范围, 这里很有必要明确说明.

图8 ZnO 最小带隙 E_g 与 Ga 原子掺杂量 x 的关系

根据高掺杂半导体引起的 B-M 漂移和带隙收缩效应的理论可知, 如果施主 Ga 原子浓度较小, 则禁带中的施主能级是分立的. 由于导带底的态密度较小, 由施主 Ga 原子产生的载流子进入导带引起 B-M 漂移. 如果施主 Ga 原子浓度增加到 10^{18} cm^{-3} 数量级时, 施主波函数开始重叠并出现多体效应. 我们建立的模型中掺入施主 Ga 原子浓度都达到了 10^{21} cm^{-3} 数量级, 这时施主波函数重叠较大, 电子与电子之间以及电子与施主杂质离子的多体效应更强. 因此, 禁带中分立的施主能级扩展成杂质带并与导带交叠, 使费米能级深入导带形成简并电子气, 同时形成 Urbach 带尾使导带下移. 同理, 价带顶的少数空穴也与电子气和屏蔽过的施主杂质离子发生作用形成价带带尾使价带上移^[18]. 这时带隙由

以下两部分决定:(1)电子气简并引起 B-M 漂移使带隙加宽.(2)多体效应引起 Urbach 带尾使带隙收缩.但是在高掺杂 Ga 原子浓度的条件下,前者的作用小于后者,总的效果是光学带隙随 Ga 原子浓度增加而变小,即

$$E_g = E_{g_0} + \Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^W, \quad (6)$$

式中 E_{g_0} 为未掺杂理想条件下的带隙, ΔE_g^{BM} 为 B-M 移动, ΔE_g^W 为根据 Wolff 理论^[22] 得到的电子之间多体效应引起的导带下移.在高掺杂 Ga 原子浓度的条件下, $\Delta E_g^{BM} < \Delta E_g^W$, 所以禁带变窄.图 8 的变化规律和理论也是一致的.

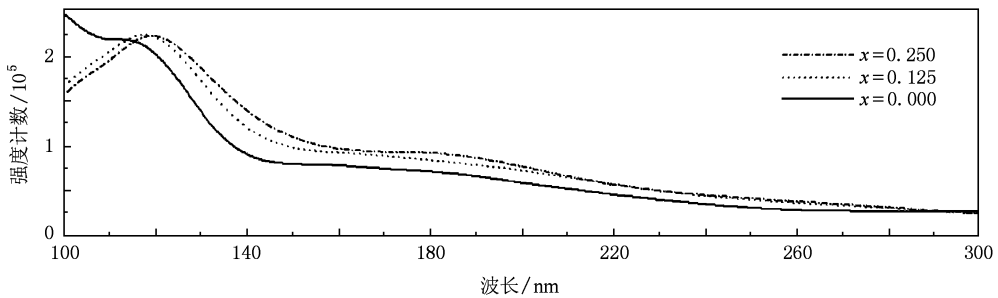


图 9 Ga 原子掺杂量 x 不同的 $Zn_{1-x}Ga_xO$ 超胞的吸收光谱

4. 结 论

本文采用第一性原理就 ZnO 高掺杂 Ga 的浓度对导电性能和红移效应的影响进行了研究.计算结果表明:在低温高掺杂 Ga 原子的 ZnO 简并半导体

3.4. 吸收光谱分析

计算得到的吸收光谱如图 9 所示.对 Ga 原子掺杂量 $x=0, 0.125, 0.25$ 的 $Zn_{1-x}Ga_xO$ 的吸收光谱进行比较可知,在能区 116—288 nm 范围内存在明显的红移现象;同时还发现随着 Ga 原子浓度的增大,红移现象更为明显.这与上述最小间隙带随浓度的增大而减小的结论相符,并且和 Yu 等^[23] 得到的实验结果的变化趋势相一致,说明我们的理论计算是可靠的.计算得到的结果对制备短波长光学器件有一定的理论指导作用和参考价值.

条件下, Ga 原子的掺杂浓度越低,导电性能越强; Ga 原子的掺杂浓度越大,最小间隙带越窄.同时还发现在高能区出现吸收光谱红移的现象,掺杂浓度越大,红移现象越明显.计算结果和实验结果的变化趋势相一致.

[1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
 [2] Ryu Y R, Kim W J, White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **19** 419
 [3] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
 [4] Oh H J, Jeong Y, Suh S J 2003 *J. Phys. Chem. Solid* **64** 2219
 [5] Takahashi H, Fujimoto K, Konno H 1984 *J. Electrochem. Soc.* **131** 1856
 [6] Wilhelmsen W, Hurlen T 1987 *J. Electrochim. Acta* **32** 85
 [7] Shikanai M, Sakairi M, Takahashi H 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 2756
 [8] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联、娄世云、孔德国、李蕴才、杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
 [9] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
 [10] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 (in Chinese) [段满益、徐明、

周海平、陈青云、胡志刚、董成军 2008 物理学报 **57** 6520]
 [11] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨、范广涵、章勇、丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
 [12] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳、曹全喜、李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
 [13] Zhang F C, Deng Z H, Yan J F, Wang X W, Zhang Z Y 2005 *Func. Mater.* **36** 1268 (in Chinese) [张富春、邓周虎、阎军锋、王雪文、张志勇 2005 功能材料 **36** 1268]
 [14] Ska K Z 2001 *Thin Solid Films* **391** 229
 [15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
 [16] Marlo M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
 [17] Yanfa Y, AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204
 [18] Lu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) pp98, 123 (in Chinese) [刘

- 恩科、朱乘升、罗晋生 1998 半导体物理 (西安:西安交通大学出版社)第 98, 123 页]
- [19] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, Braz Fernandes F, Vilarinho P, Martins R 2002 *Vacuum* **64** 281
- [20] Klingshim C, Priller H, Decher M, Bruckner J, Kalt H, Hauschild R, Zeller J, Waag A, Bakin A, Wehmann H, Thonke K, Sauer R, Kling R, Reuss F, Kirchner C 2005 *Adv. Solid State Phys.* **45** 275
- [21] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [22] Wolff P A 1962 *Phys. Rev.* **126** 405
- [23] Yu Y S, Kim G Y, Min B H, Kim S C 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1865

Effects of the concentration of Ga high doping on electric conductivity and red shift of ZnO from first principles*

Hou Qing-Yu[†] Zhao Chun-Wang Jin Yong-Jun Guan Yu-Qin Lin Lin Li Ji-Jun

(School of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(Received 1 July 2009; revised manuscript received 19 November 2009)

Abstract

We present the band structures and densities of states and calculation of absorption spectrum as well as the relative number of electrons and mobility ratio of electrons scattering from $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ with different concentration of Ga, and in the condition of high concentration of Ga heavily doped in ZnO semiconductor at low temperature, by adopting the ab-initio plane wave ultra-soft pseudo potential technique based on the density functional theory. It was found that the relative number of electrons increases with the concentration of Ga increasing, but the mobility ratio of electrons of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ decreases. The conductivity and minimum band gaps of the doped and undoped ZnO have been compared respectively, from which we draw the conclusion that the conductivity of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ semiconductor decreases with the concentration of Ga increasing. When the concentration of Ga reaches a certain value, the minimum band gap decreases with the concentration of Ga increasing, and the phenomenon of red shift happens in the high energy zone. Calculations are in agreement with the experimental results obtained in $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ with atomic Ga doping in excess of $x = 0.04$.

Keywords: Ga heavily doped in ZnO, conductivity, red shift, first principle

PACC: 7115A, 7115H, 7120F, 7850

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10862002) and the Scientific Research Program of Inner Mongolia University of Technology, China (Grant No. ZD200916).

[†] E-mail: by0501119@126.com