

掺 Ga 对 ZnO 电子态密度和光学性质的影响*

刘建军[†]

(淮师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000)
(2009 年 12 月 24 日收到; 2010 年 1 月 16 日收到修改稿)

采用密度泛函理论下的第一性原理平面波赝势方法, 研究了掺 Ga 对纤锌矿 ZnO 电子态密度和光学性质的影响. 从晶体配位场理论分析了掺 Ga 前后 ZnO 的成键情况及态密度的变化. 计算得到掺 Ga 后电子浓度为 $2.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, ZnO 的载流子浓度提高了 10^4 倍. 比较分析掺 Ga 前后 ZnO 的介电函数、复折射率、吸收光谱和反射光谱可得, ZnO 光吸收边向高能端移动, 光学带隙增大. 在可见光区, ZnO 光吸收系数与反射率减小, 光透过率显著提高, 使 ZnO:Ga 成为理想的透明导电材料.

关键词: 密度泛函理论, 态密度, 光学性质, ZnO:Ga

PACC: 7115M, 7125, 7840G

1. 引 言

近年来 ZnO 半导体材料受到相当高的关注, 被认为是最有希望的纳电子和光电子材料^[1-3]. ZnO 的稳定相为纤锌矿结构, 是直接带隙半导体材料, 室温下带隙宽度为 3.3 eV, 是制备紫外激光、声表面波器件、太阳能电池、气敏传感器、透明电极的理想材料^[4-8]. 另外 ZnO 室温下激子束缚能为 60 meV, 远远高于 GaN 的激子束缚能(介于 21 meV 和 25 meV 之间), 这使得 ZnO 材料制造的器件在高温下能够更有效的工作, 具有广泛的应用前景. 近来, 在大量实验研究的基础上, 发现对 ZnO 进行合适的掺杂可以改变它的能带结构, 从而使 ZnO 材料的结构性能及光电性能得到改善. 例如, Novodvorsky 等^[9]研究了 Ga 掺杂浓度对 ZnO 光学吸收边的影响; Bhosle 等^[10]研究了透明导电 ZnO:Ga 薄膜的金属-半导体转变行为; Miyake 等^[11]研究发现在环烯烃聚合物衬底材料上制备的 GZO 薄膜在可见光区有高的透过率和低电阻率. 尽管实验上对 ZnO 掺杂 Ga 制备、性能及结构等方面进行了大量的研究, 但是理论上对其电子结构和光学性质方面仍存在争议^[12,13].

目前, 第一性原理计算已广泛应用于材料性质和材料设计的计算之中, 是目前较为准确的电子结

构计算的理论方法^[14-19]. 本文用平面波赝势方法计算了纤锌矿结构的 ZnO 晶体掺入杂质 Ga 的电子态密度和光学性质, 利用晶体配位场理论探讨了掺杂微粒中杂质离子与基质之间的相互作用, 从微观角度对其成键情况进行理论解释. 研究了 ZnO 晶体在掺杂 Ga 前后的介电函数、复折射率、吸收光谱和反射光谱的变化, 并对其进行了理论分析.

2. 计算模型和计算方法

2.1. 计算模型

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v}^4 , 晶格常数 $a = b = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, ZnO 中 c/a 为 1.602, 较理想的六角密堆积结构的 $c/a = 1.633$ 稍小. c 轴方向的 Zn—O 键键长为 0.1992 nm, 其他方向的 Zn—O 键键长为 0.1973 nm. ZnO 晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成. ZnO 中的配位体是一个三角锥, 晶体中 O^{2-} 配位多面体为 $Zn-O_4$ 四面体, Zn^{2+} 配位情况与 O^{2-} 相似.

计算选用 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 超晶胞, 由 8 个 ZnO 单胞组成, 共包含 32 个原子. 1 个镓原子替换超晶胞中心的锌原子, 掺杂浓度 6.25%. 其掺杂后的超

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号:60806015)资助的课题.

[†] E-mail: liujcn@yahoo.cn

晶胞结构见图 1.

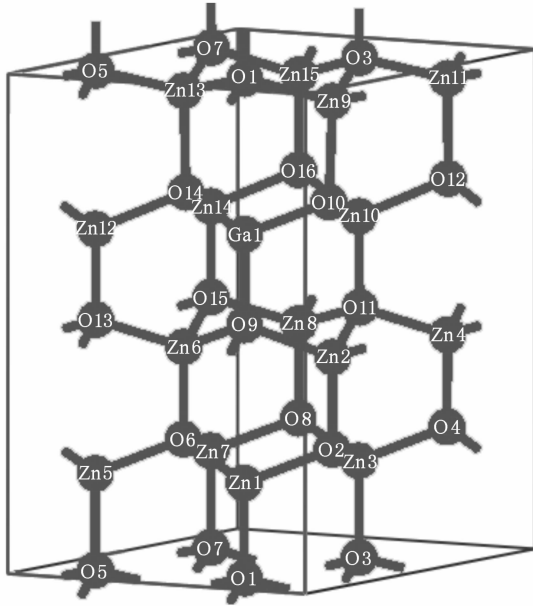


图 1 掺 Ga 的 ZnO 超晶胞结构

2.2. 计算方法

计算采用密度泛函理论下的第一性原理平面波赝势方法,电子间相互作用的交换-关联能采用广义梯度近似(GGA)修正方法(PBE)^[20].在倒易的 k

空间中,掺 Ga 的 ZnO 晶体平面波截止能 E_{cut} 选取为 340 eV,系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案来选择 k 网格点为 $4 \times 4 \times 2$,以保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛.在自洽场运算中,采用了 Pulay 密度混合法,自洽场设为 1×10^{-6} eV/atom.模型的结构优化采用了 BFGS 算法,优化参数为:原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.05 eV/Å;单原子能量的收敛标准设为 2×10^{-5} eV;晶体内应力的收敛标准设为 0.1 GPa;原子最大位移收敛标准设为 0.002 Å.程序对四个参数同时进行优化且均达到收敛标准.参与计算的价态电子 O: $2s^2 2p^4$; Zn: $3d^{10} 4s^2$; Ga: $3d^{10} 4s^2 4p^1$.对于 ZnO 光学性质的研究,计算中引入了剪刀算符校正.

3. 结果与讨论

3.1. ZnO 态密度

为了便于分析 Ga 掺杂对 ZnO 体相电子结构的影响,首先计算了理想 ZnO 晶体的电子态密度,包括分波态密度(PDOS)和总态密度(TDOS)(见图 2),图中虚线位置表示费米能级.

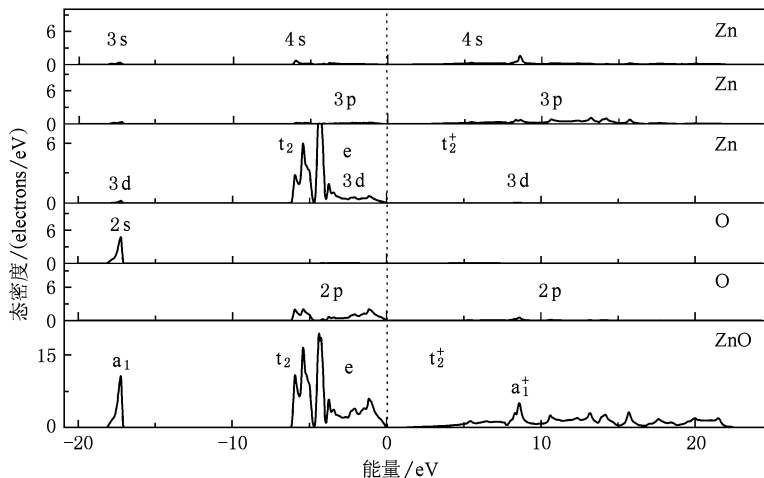


图 2 ZnO 分波态密度和总态密度图

ZnO 晶体为四面体结构,由晶体配位场理论可知,在四面体配位场作用下,Zn3d 态的 5 个 3d 轨道将会从五重简并态分裂为二重简并的 e 态(d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)及三重简并的 t_2 态(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}),分裂的能级在晶体中扩展成能带.在图 2 中的 Zn 原子分波密度

态图中可清楚的看到明显的劈裂现象: $-6.2 \sim -4.7$ eV 构成 t_2 轨道能带, $-4.7 \sim 0$ eV 构成 e 轨道能带, $1.3 \sim 9.2$ eV 构成 t_2^* 轨道能带. t_2 带对应于 Zn—O 成键的电子轨道, e 带对应于非键的电子轨道, t_2^* 带对应于 Zn—O 反键的电子轨道.由图 2 中

总态密度图中可知, ZnO 上价带主要由 Zn3d 电子的 e 带构成, 下价带主要由 Zn3d 电子的 t_2 带构成, 导带主要由 Zn4s 态的 a_1^* 带和 Zn3d 的 t_2^* 空带构成.

3.2. ZnO:Ga 的态密度

ZnO 掺 Ga 的分波态密度和总态密度见图 3. Ga3d 态在晶体场作用下劈裂为位于 -19.5 eV 附近的三重态 t_2 态和位于 -16.5 eV 附近的二重态 e

态. 由于 Ga3d 态均处于深能级态且态密度分布尖锐, 局域性强, 故不参与成键, 对价带区域影响不大. 掺 Ga 后在价带区域, Ga4s 态和 Ga4p 态与 O2p 态及 Zn3d 态电子相互重叠, 由于 sp-d 轨道杂化效应使得价带区域向两端展宽, 价带顶向高能端移动, 带隙减小. 杂质 Ga 在导带底形成浅施主能级, 并与导带连接形成导带尾态, 费米能级跨过导带, 形成 n 型半导体.

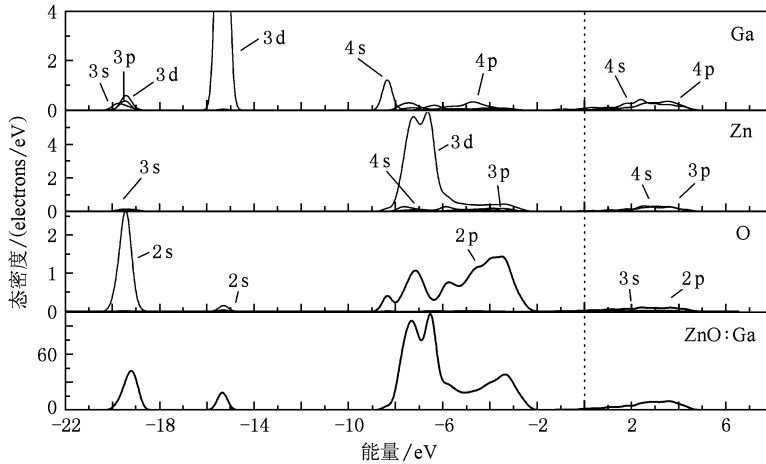


图 3 ZnO:Ga 的分波态密度和总态密度图

掺 Ga 后, 导带中存在电子分布, 导带电子浓度的计算公式为

$$n_0 = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} f(E) g_c(E) dE, \quad (1)$$

$g_c(E)$ 为导带底附近状态密度, V 为超晶胞体积, 对于简并半导体, 电子服从费米分布

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right)}. \quad (2)$$

当 $T=0$ K 时, 费米分布简化为

$$f(E) = \begin{cases} 0, & E_i > E_F, \\ 1, & E_i < E_F. \end{cases} \quad (3)$$

通过对总态密度(图 3)积分计算可得(积分区间为从导带底到费米能级), ZnO 掺 Ga 后的电子浓度为 $2.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 计算结果与 Aghamalyan 等^[21]的实验结果相符. Look 等^[22]实验测得未掺杂 ZnO 电子浓度约为 10^{17} cm^{-3} , 掺 Ga 后载流子浓度有了很大的提高, 增加了约 10^4 倍. 因此, 可认为 Ga 是制备稳定的高电导率的 ZnO 材料非常适合的掺杂元素.

3.3. 光学性质

3.3.1. ZnO:Ga 的介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映出固体能带结构及其他各种光谱信息. 图 4 和图 5 给出掺杂 Ga 前后 ZnO 的复介电函数随入射光子能量变化的曲线图. 比较两图可知, 掺 Ga 对 ZnO 的介电函数有了较大的改变. 介电函数虚部与吸收相关, 掺 Ga 前 ZnO 介电函数虚部 ε_i 出现了 5 个介电峰 E_1, E_2, E_3, E_4 和 E_5 , 对应位置分别为 4.28 eV, 5.69 eV, 9.21 eV, 12.96 eV 和 14.84 eV. 这些介电峰可从态密度图结合电子跃迁进行解释. E_1 对应价带顶到导带底即 Zn4s 态到 O2p 态间的直接跃迁; E_2 对应价带内 O2p 态到 Zn3d 态的带内跃迁; E_3 和 E_4 分别对应 Zn4s 态到 O2p 态和 Zn3d 态的带间跃迁; E_5 对应 O2p 态到 Zn3d 态的带间跃迁. 掺 Ga 后, ZnO 介电函数虚部 ε_i 变得相对平滑, 只有一个介电峰 I_1 , 位于 8.65 eV 处, 对应 O2p 到 Zn3d 态间的直接跃迁. 由于 Ga 元素的掺杂, Ga4s 与 Zn4s 态构成导带底, 同时费米能级进入导带, 导带底到费米能级处被电子填充, 相

应的电子从价带跃迁到费米能级以上位置处能量增大,介电函数虚部的吸收边向高能端移动,故使光学吸收阈变大. 掺 Ga 后介电峰减少,介电函数虚部曲线变得平滑,从态密度图可以看到,Ga 离子引入后,Ga4s 与 Zn3d, O2p 电子发生杂化作用,使得价带和导带展宽,相应的带间跃迁的能量取值范围扩大,造成介电吸收相应变得分散,使得的介电吸收峰减少. 由微分 KK 关系知,介电函数实部 ϵ_r 可从虚部 ϵ_i 微分并在一个相当宽的频率区间内积分得到,因此 ϵ_r 在 ϵ_i 上升和下降的斜率最大处分别出现极大和极小值,并与实轴两次相交. 从介电函数实部曲线可得,掺 Ga 前 ZnO 静态介电常数 ϵ_0 为 3.6,掺 Ga 后,静态介电常数 ϵ_0 减小为 2.1,掺 Ga 有效降低了 ZnO 材料的静态介电常数.

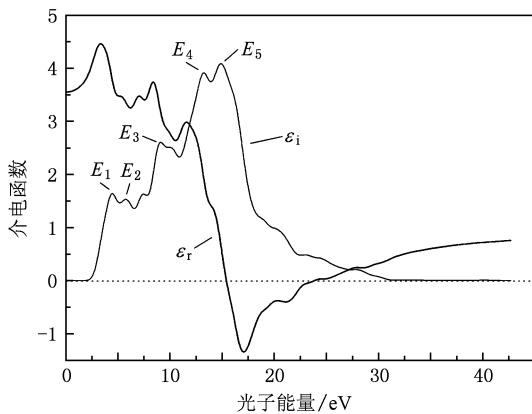


图 4 ZnO 的介电函数

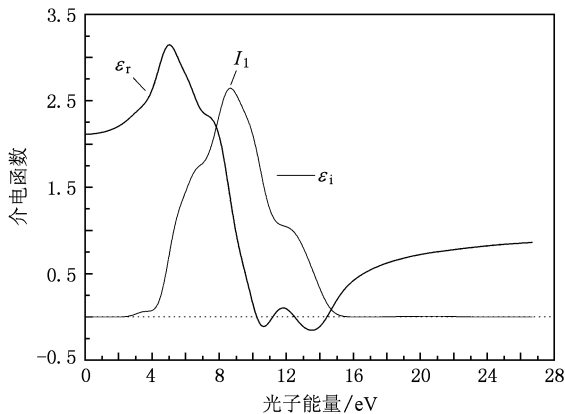


图 5 ZnO:Ga 的介电函数

3.3.2. ZnO:Ga 的复折射率

材料的复折射率公式为

$$N = n + i\kappa. \quad (4)$$

复折射率的实部和虚部与介电函数之间有如

下关系:

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r, \quad (5)$$

$$2n\kappa = \epsilon_i. \quad (6)$$

图 6,7 为 Ga 掺杂前后 ZnO 的复折射率随入射光子能量的曲线图. 由图可知,掺 Ga 后 ZnO 的折射率 n_0 从 1.9 减小为 1.49. 消光系数 κ 在低能端表现出强烈的带边吸收,从 2.5 eV 增大到 4.2 eV,对应电子在带间的跃迁. 在可见光区 (1.7—3.1 eV),掺 Ga 前后 ZnO 折射率 n 随光子频率的增加而增大,呈正常色散,ZnO 掺杂 Ga 前后在此区域都是透明的. 对于未掺杂 ZnO,在 15—22.5 eV 区间, $\kappa > n$,则 $\epsilon_r < 0$. 在此频域内,光不能在 ZnO 中传播,ZnO 呈现金属反射特性. 而掺 Ga 后,只在 12.5—14.5 eV 处, $\kappa > n$,ZnO:Ga 呈现出金属反射性,金属反射区减小. 掺 Ga 对 ZnO 的色散性质产生了较大的影响.

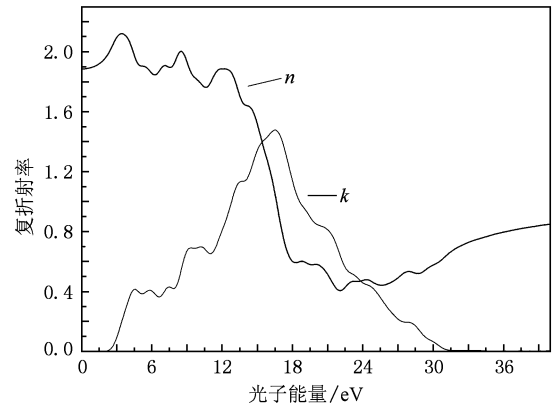


图 6 ZnO 的复折射率

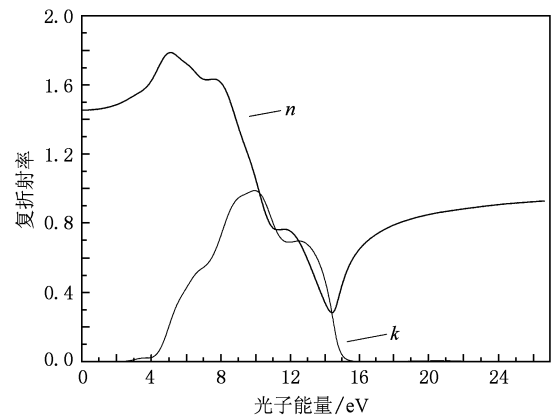


图 7 ZnO:Ga 的复折射率

3.3.3. ZnO:Ga 的吸收光谱

材料的吸收系数表示光波在介质中传播单位距离光强度衰减的百分比. 图 8 为掺杂 Ga 前后 ZnO

的吸收光谱. 掺 Ga 前, ZnO 吸收系数在小于 2.6 eV 范围内为零, 在可见光区 (1.7—3.1 eV) 吸收系数较小, 在 16.5 eV 处吸收系数达到最大峰值为 $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 对应 Zn3d 态到 O2p 态的带间跃迁. 掺 Ga 后, 吸收系数在小于 4.24 eV 和大于 15.5 eV 的范围吸收系数为零, 表明在此范围 ZnO:Ga 是透明的. 吸收谱上的两个主要的吸收峰对应的光子能量依次为 9 eV 和 12.9 eV, 吸收系数分别为 $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 能量大于 12.9 eV 后吸收系数随着光子能量的增加而逐渐减小, 到达 15.5 eV 时吸收系数减小为零. 与未掺杂的 ZnO 吸收系数相比, 掺杂后 ZnO 最大吸收峰显著减小, 同时吸收边向高能端移动, 导致在可见区几乎无吸收, ZnO:Ga 变为透明的. 同时在高能端吸收系数也比未掺杂时大幅减小, 吸收区域也变窄.

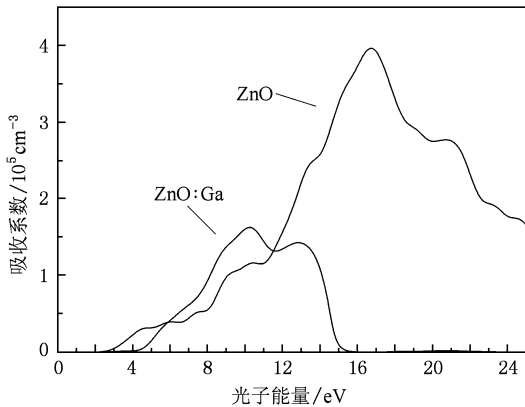


图 8 ZnO 掺 Ga 前后的吸收光谱

对直接带隙半导体材料, 禁带宽度可由吸收系数、光子能量给出:

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (7)$$

式中 C 是一个和电子的霍尔迁移率有关的常数, $h\nu$ 是光子能量. 可以看出吸收系数与能量的关系服从 $1/2$ 次方律. 由计算得到的 ZnO 吸收系数数据进行线性拟合后可得, 理想 ZnO 的光学吸收边为 3.47 eV, 对应电子从导带向价带引起的辐射发光, 实验测得光学吸收边为 3.44 eV^[23], 计算值与实验值基本一致. 掺 Ga 后 ZnO 的光学吸收边为 4.25 eV, 相较未掺杂的 ZnO 光学带隙变大, 这与态密度的理论分析相一致.

3.3.4. ZnO:Ga 的反射光谱

图 9 为掺杂 Ga 前后 ZnO 的反射率图谱. 掺 Ga

前 ZnO 在可见光区 (1.7—3.1 eV) 反射率介于 10%—13% 之间, 在 17 eV 处反射率达到最大值为 37%. 掺杂 Ga 后 ZnO 的反射率在 13 eV 处反射率达到最大值为 32%, 在大于 13 eV 反射率急剧下降, 到 25 eV 反射率降为零. 在低能端, 特别是可见光区, 反射率降至 5% 以下, 掺 Ga 后 ZnO 在此区域反射率减小, 结合图 8 中吸收光谱分析可知, 掺 Ga 后, 在可见光区, ZnO 吸收率及反射率都比未掺杂 Ga 前要小, 故 ZnO 透过率显著增加, Ga 成为 ZnO 良好的透明掺杂元素.

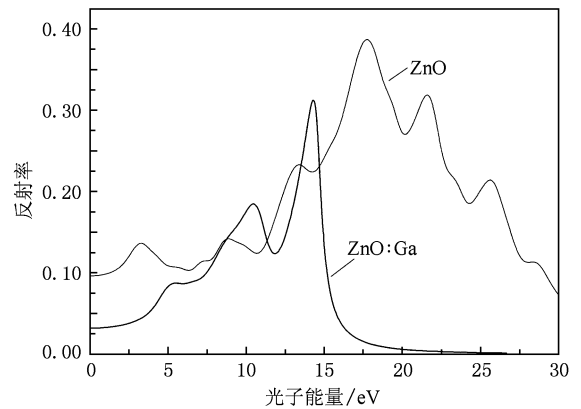


图 9 ZnO 掺 Ga 前后的反射光谱

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法 (PWP) 和广义梯度近似 (GGA) 详细计算并讨论了 Ga 掺杂 ZnO 体系电子结构和光学性质. 通过晶体配位场理论分析比较掺杂前后成键情况及电子态密度的变化发现, 掺 Ga 后, Ga 的价电子形成浅施主能级, 并与导带底连接形成导带尾态, 同时费米能级进入导带, 形成 n 型半导体. 计算可得电子浓度为 $2.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 掺 Ga 有效提高了 ZnO 的载流子浓度. 通过比较掺 Ga 前后 ZnO 的介电函数、复折射率、吸收光谱和反射光谱, 发现掺 Ga 后, 在可见光区, ZnO 光吸收系数与光反射率减小, 导致光透过率显著提高. 同时 ZnO 光吸收边向高能端移动, ZnO 的光学带隙从 3.47 eV 展宽为 4.25 eV, ZnO 掺 Ga 改善了材料的光学性能, 是理想的透明导电材料.

感谢淮北煤炭师范学院物理与电子信息学院陈三博士和杨远贵博士的建议讨论.

- [1] Nomura K, Ohta H, Ueda K, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2003 *Science* **300** 1269
- [2] Özgür ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [3] Pearton S J, Norton D P, Ip K, Heoa Y W, Steinerb T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293
- [4] Suehea M, Christoulakis S, Moschovis K, Katsarakis N, Kiriakidis G 2006 *Thin Solid Films* **515** 551
- [5] Water W, Chu S Y, Juang Y D, Wu S J 2002 *Mater. Lett.* **57** 998
- [6] Michelotti F, Belardini A, Rousseau A, Ratsimihety A, Schoer G, Mueller J 2006 *J. Non-Cryst Solids* **352** 2339
- [7] Hupkes J, Rech B, Kluth O, Repmanna T, Zwaygardta B, Müllera J, Dreseb R, Wuttig M 2006 *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **90** 3054
- [8] Jeong W J, Kim S K, Park G C 2006 *Thin Solid Films* **506** 180
- [9] Novodvorsky O A, Gorbatenko L S, Panchenko V Y, Khranova O D, Cherebilo Y A, Wenzel C, Bartha J W, Bublik V T, Shcherbachev K D 2009 *Semiconductors* **43** 419
- [10] Bhosle V, Tiwari A, Narayan J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 033713
- [11] Miyake A, Yamada T, Makino H, Yamamoto N, Yamamoto T 2009 *Thin Solid Films* **517** 3130
- [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] Yamamoto T, Katayama Y H 2002 *Physica B* **302** 155
- [14] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈 琨、范广涵、章 勇 2008 物理学报 **57** 1054]
- [15] Shi L B, Li M B, Ren J Y, Wang L J, Xu C Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 733
- [16] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐 明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [17] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7806 (in Chinese) [唐 鑫、吕海峰、马春雨、赵纪军、张庆瑜 2008 物理学报 **57** 7806]
- [18] Wang Z J, Li S C, Wang L Y, Liu Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2992
- [19] Guo J Y, Zheng G, He K H, Chen J Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3740 (in Chinese) [郭建云、郑 广、何开华、陈敬中 2008 物理学报 **57** 3740]
- [20] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [21] Aghamalyan N R, Kafadaryan E A, Hovsepyan R K, Petrosyan S I 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** 80
- [22] Look D C, Clafin B, Alivov Y I, Park S J 2004 *Phys. Stat. Sol. A* **201** 2203
- [23] Mang A, Reimann K, Rübenacke S 1995 *Solid State Commun.* **94** 251

The effect on electronic density of states and optical properties of ZnO by doping Ga^{*}

Liu Jian-Jun[†]

(*Department of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China*)

(Received 24 December 2009; revised manuscript received 16 January 2010)

Abstract

The electronic structures and optical properties of pure and Ga-doped wurtzite ZnO are studied by using first-principles plane wave pseudopotential method based on the density functional theory. The bonding of ZnO and changes in density of states are analyzed using of the crystal ligand field theory. Electron concentration is $2.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ by calculation, and carrier concentration of ZnO is raised 10^4 fold by doping Ga. Analysis of dielectric function, refractive index, absorption spectrum and reflectance spectrum of pure and Ga-doped ZnO shows that the optical absorption edge moving to high energy leads optical gap to broaden. In the visible light region, optical absorption coefficient and reflectivity are reduced and optical transmittance is increased significantly. Optical properties of ZnO are improved effectively by Ga doping.

Keywords: density functional theory, density of states, optical properties, ZnO:Ga

PACC: 7115M, 7125, 7840G

* Project supported by the Young Scientists Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60806015).

† E-mail: liujcn@yahoo.cn