

# (Zn, Al)O 电子结构第一性原理计算及电导率的分析\*

刘建军<sup>†</sup>

(淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000)

(2010年10月12日收到; 2010年11月4日收到修改稿)

采用第一性原理平面波赝势方法和广义梯度近似计算了 ZnO 与 (Zn, Al)O 的电子结构. 结合分子轨道理论, 从原子布居、键布居、能带结构和态密度角度分析了掺 Al 前后 ZnO 的成键情况及对电子间相互作用的影响. 利用第一性原理计算结果理论推导计算了 (Zn, Al)O 的载流子浓度并进一步分析了 ZnO 电导率的变化情况. 与实验结果比较可知, 掺 Al 后 ZnO 载流子浓度增加, 并且 ZnO 的电导率比未掺杂时有了显著的提高.

**关键词:** 第一性原理, 电子结构, 电导率, (Zn, Al)O

**PACS:** 71.15Mb, 71.20.-b

## 1. 引言

ZnO 是一种 II-VI 族宽禁带半导体材料, 直接带隙为 3.3 eV. 室温下 ZnO 的激子束缚能为 60 meV, 远远高于其他宽禁带半导体材料, 如 GaN (24 meV) 和 ZnSe (22 meV), 成为制造紫外光发射器件的理想材料<sup>[1,2]</sup>. 另外 ZnO 还具有优良的光电、磁光、压电等特性, 在透明导电膜、压电换能器、光波导和太阳能电池等领域具有广阔的应用前景<sup>[3-5]</sup>. 近年来, 通过对 ZnO 掺杂其他元素可以获得 n 型或 p 型半导体、调节 ZnO 的能带宽度以及改善 ZnO 的光学、电学性质. III 族元素 Al 原料丰富、成本低廉、性能优异, 实验上对 ZnO 掺杂 Al 制备、物性等方面进行了大量的研究, ZnO 掺杂 Al 不仅可以调整能隙宽度, 而且可以产生杂质能级峰, 改善光电性质<sup>[6-8]</sup>. 理论计算上 Imai 等<sup>[9]</sup>、张富春等<sup>[10]</sup>、黄云霞等<sup>[11]</sup>、侯清玉等<sup>[12]</sup> 分别对 Al 掺杂 ZnO 及 Al-N 共掺杂 ZnO 的微观电子结构、掺杂机理及光学性质等方面进行了研究, 但在掺杂元素与基材元素电子间相互作用机理等方面仍存在争议, 对于利用计算结果进一步理论推导载流子浓度及电导率方面尚需做进一步的讨论. 本文采用第一性原理平面波赝势方法计算了

ZnO 晶体掺入杂质 Al 前后的原子布居、键布居、能带结构和态密度, 结合分子轨道理论分析讨论了其成键特性, 并在计算和实验结果的基础上理论推导和分析了掺杂 Al 对 ZnO 载流子浓度及电导率的显著影响.

## 2. 计算方法和计算模型

本研究计算方法是基于密度泛函理论下的第一性原理平面波赝势从头算量子力学方法. 采用总能量平面波赝势方法, 将离子势处理为赝势; 电子波函数通过平面波基组展开, 电子与电子之间相互作用的交换关联采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 交换泛函形式. 收敛性检验表明, 平面波截止能量选为 340 eV 和  $4 \times 4 \times 2$  的  $k$  空间取样密度已经能够保证总能的收敛, 迭代过程中的收敛精度为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom. 理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于  $P63mc$  空间群, 对称性为  $C_{6v}^4$ , 晶格常数  $a = b = 0.3249$  nm,  $c = 0.5206$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , ZnO 中  $c/a$  为 1.602. 计算选用  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞结构, 由 8 个 ZnO 单胞组成, 1 个铝原子替换超晶胞中心的锌原子, 掺杂浓度 6.25%. ZnO 模型的计算采用实验数据, (Zn, Al)O 模型首先进行晶格结构的几

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11004071) 和淮北师范大学青年科学基金 (批准号: 700283) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jjliuhb@163.com

何优化(优化后的晶格常数见表 1),得到晶胞参数后,再优化内坐标,在此基础上计算其电子结构. 参

与计算的价态电子 O:  $2s^2 2p^4$ , Zn:  $3d^{10} 4s^2$ , Al:  $3s^2 3p^1$ .

表 1 ZnO 和 (Zn,Al)O 的超晶胞晶格常数

超晶胞	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / \text{nm}$	$\alpha / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	$\gamma / (^\circ)$
ZnO( $2 \times 2 \times 2$ )	0.6493	0.6493	1.0406	90.0000	90.0000	120.0000
(Zn,Al)O( $2 \times 2 \times 2$ )	0.6557	0.6557	1.0633	90.0006	89.9994	119.9974

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. Mulliken 布居分析

通过 Mulliken 布居的分析可以了解晶体中原子间的成键情况、电荷分布、转移情况. 键布居值可以判断各种价键的离子性或共价性的强弱. 高的键布居值说明此键是共价键,而较低的键布居值说明是离子作用. 键布居值增加,则键的共价性增强. 我们计算了掺杂 Al 前后 ZnO 晶体的键布居和键长(见表 2). 掺杂前锌原子失 0.82 个电子,氧原子得 0.82 个电子,沿着  $c$  轴方向 Zn—O 键布居为 0.44,键长为 0.198338 nm. 其他成键方向的 Zn—O 键布居为 0.41,键长为 0.197366 nm. 锌和氧之间形成包含离子键成分的共价键, $c$  轴方向锌和氧间共价键成分较多,相比  $c$  轴方向,其他成键方向锌和氧间共价键成分稍弱,ZnO<sub>4</sub> 四面体结构并不是完全对称的正四面体. 掺 Al 后,铝原子失 1.49 个电子,氧原子得 0.91 个电子,Al—O 间键布居为 0.50,沿  $c$  轴方向 Al—O 键长为 0.18092 nm,其他成键方向 Al—O 键长为 0.181983 nm. 与未掺杂情况相比,掺 Al 后 Al—O 键长比 Zn—O 键长变短,特别是  $c$  轴方向键长被压缩的比其他方向的键长更短,此方向键布居值增加,Al—O 键的共价性更强,其他成键方向键布居值也相应增加,共价性增强. Al 的掺杂也对周围 Zn—O 键造成影响,Al 近邻沿  $c$  轴方向 Zn—O 键布

居为 0.31,键长为 0.208693 nm,Al 近邻其他方向键布居为 0.28,键长为 0.207756 nm. 由以上分析可得,掺 Al 后,Al—O 键比其替换的 Zn—O 键间共价性更强,而 Al 邻近的 Zn—O 键比未掺杂时离子键成分增加.

#### 3.2. 能带结构

从 ZnO 能带结构图(图 1)可以看出纤锌矿 ZnO 价带顶和导带底都位于布里渊区的  $\Gamma$  点,为直接带隙半导体. 在  $\Gamma$  点附近能带结构中价带能级变化较为缓慢,曲线曲率较小,而导带能级变化幅度较大,曲线曲率也相应较大. 由有效质量公式可知

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

价带顶和导带底附近的有效质量与能级曲率成反比. 通过曲线拟合计算曲率数值比较可知,ZnO 导带底附近的电子有效质量比价带顶附近的空穴有效质量要小,与 Pearton 等<sup>[13]</sup>的实验结论一致. 计算的 ZnO 带隙宽度为 0.95 eV,比 Janotti<sup>[14]</sup>的计算结果(0.80 eV)稍好,但与实验值(3.3 eV)相比偏小. 主要原因是计算中过高估计了 Zn3d 态的能量,Zn3d 电子与 O2p 电子重叠部分增加,相互排斥作用增大,从而造成价带带宽增大,导致带隙偏低<sup>[15]</sup>,但这并不影响对电子结构的分析.

由计算结果(Zn,Al)O 的能带结构图(图 2)可得,Al 离子的掺入导致 ZnO 能带结构有了明显的变化,导带底部下移与杂质 Al 能级连接形成带尾态,价带顶部上移,导致其热力学带隙的减小,对应带隙宽度变为 0.67 eV. 同时费米能级向上移动进入导带,使得导带电子数目增多,导电性能增强,同时光学带隙增加. 从理论分析中可知,一个 III 族 Al 原子替位一个 II 族 Zn 原子,Al—O 成键后多余一个电子未配对,成为未束缚电子,占据费米能级上的导带成为施主能级,形成 n 型半导体. 载流子数目增加,从而提高导电能力,理论分析与计算结果一致.

表 2 ZnO 和 (Zn,Al)O 原子间键布居和键长变化

	键	键布居	键长/nm
ZnO	沿 $c$ 轴方向 Zn—O	0.44	0.198338
	其他方向 Zn—O	0.41	0.197366
(Zn,Al)O	沿 $c$ 轴方向 Al—O	0.50	0.180920
	其他方向 Al—O	0.50	0.181983
	Al 近邻沿 $c$ 轴方向 Zn—O	0.31	0.208693
	Al 近邻其他方向 Zn—O	0.28	0.207756

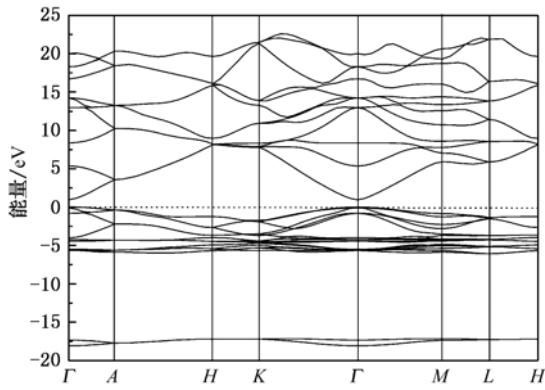


图1 ZnO 能带结构图

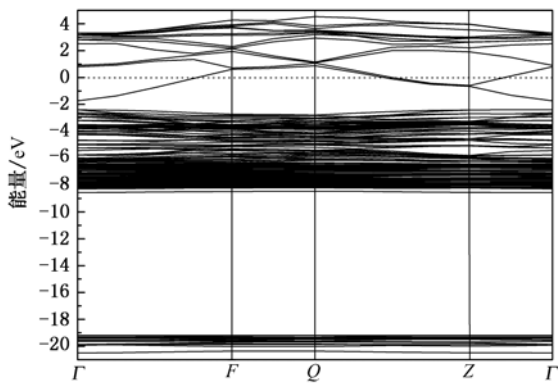


图2 (Zn, Al)O 的能带结构图

### 3.3. 态密度分析

Zn3d 轨道具有五重简并态 ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ), ZnO 晶体中 Zn—O 构成四面体结构, 在晶场效应作用下 Zn3d 态的 5 个 3d 轨道将发生劈裂,  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  轨道波瓣指向氧阴离子对角线中点, 而  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  轨道波瓣指向更接近氧离子, 因而作用更强. 由于库仑排斥作用,  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  轨道能级都会上升, 成为三重简并态  $t_2$  态. 而  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  轨道能级却会下降, 成为两重简并态  $e$  态. 由分子轨道理论知, Zn 的三重简并态  $t_2$  态电子与 O2p 轨道发生交叠成键, 即产生 p-d 轨道杂化效应. 使得  $t_2$  简并态分裂为两个能级, 即一个为能量上升的反键态  $t_2^*$  能级, 另一个为能量下降的成键态  $t_2$  能级 (见图 3). 原来在  $t_2$  简并态的 3d 电子其中一部分进入的 O2p 轨道中, 使  $t_2^*$  空态增加, 构成 ZnO 的导带底部分, 位于 1.3—9.2 eV 之间. 另一部分电子仍属于 Zn 原子所有, 填充在  $t_2$  带中, 构成 ZnO 的下价带, 介于 -6.2—-4.7 eV 之间 (见图 4). Zn 的另外 2 个 d 轨道  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  处于二重简并的  $e$  能级, 其 d 电子并

不参与成键, 为非键态. 因此, Zn3d 电子在  $e$  能级的占据数即为不参与成键的电子数<sup>[16]</sup>. 结合态密度图 4 知, Zn3d 电子的  $e$  带构成 ZnO 上价带, 位于 -4.7—0 eV.

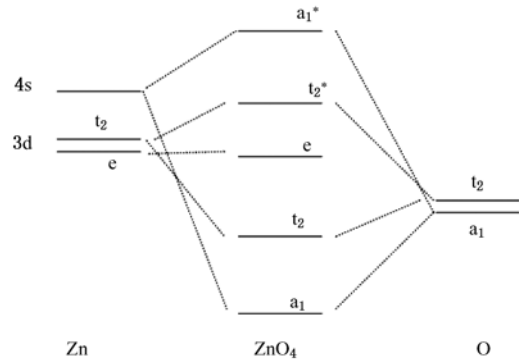


图3 ZnO<sub>4</sub> 分子轨道能级图

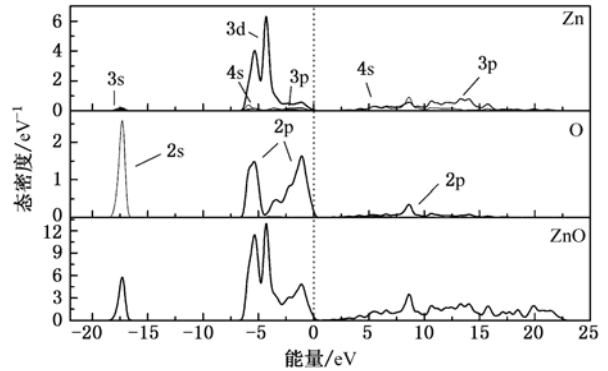


图4 ZnO 分波态密度和总态密度图

铝原子替位置换锌原子, 引起晶体内势场的变化, 从而改变电子结构的分布. 由态密度图 5 可以看出, Al 原子不存在 3d 电子的劈裂现象. 掺 Al 后, O2s 轨道, O 与 Al 的晶体场成键轨道  $2s\sigma$ , 以及少部分 Al3p 轨道与 O2s 的线性组合, 构成位于 -20—-19 eV 区间的成键态. O2p 与 Al3p 形成的  $2p\sigma, 2p\pi$  构成 -7—-4 eV 区间的成键态, 2—5 eV 区间为 O 与 Al 形成的  $2p\pi^*, 2p\sigma^*$  的反键态. 由图 5 知, 引入 Al 原子后, 在价带区, Al3p 电子与 O2p 电子相互重叠, 由于 p-p 电子的排斥效应使得价带向两端展宽, 价带顶上移. 由于 Al 掺杂浓度达 6.25%, 属高掺杂浓度, 费米能级进入导带, 导带底附近量子态基本被 Al3s 电子和 Zn4s 电子占据, ZnO 半导体发生载流子简并. Al3s 电子形成杂质能带, 并在导带底处与 Zn4s 结合成为导带尾态, 形成电子过剩的 n 型半导体.

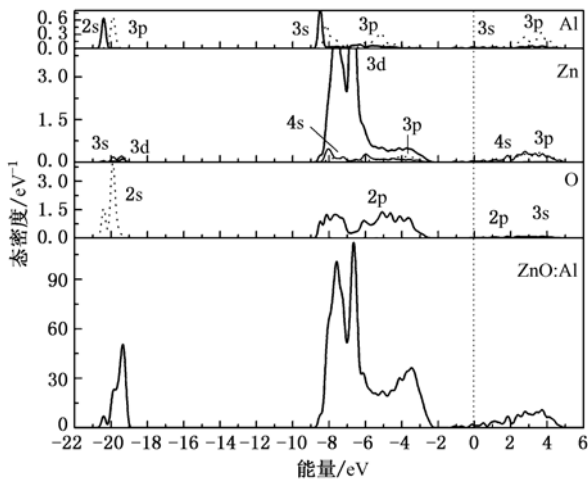


图5 (Zn,Al)O 的分波态密度和总态密度图

### 3.4. 电导率分析

半导体电导率为

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (2)$$

对于 n 型掺杂半导体, 上式右方第一项是主要的. 由上式可知电导率主要取决于载流子的浓度和载流子的迁移率.

利用计算的掺 Al 后的电子态密度可以计算载流子的浓度. 因为 Al 掺杂浓度为 6.25%, 属于高掺杂浓度, 形成简并半导体, 故电子服从费米-狄拉克分布

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right)} \quad (3)$$

掺 Al 后, 导带中存在电子分布, 导带电子浓度的计算公式为

$$n_0 = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} f(E) g_c(E) dE \quad (4)$$

$g_c(E)$  为导带底附近状态密度,  $V$  为超晶胞体积. 通过对总态密度(图 5) 积分计算可得(积分区间为从导带底到费米能级), ZnO 掺 Al 后的电子浓度为  $2.54 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 计算结果与 Toshiki 等<sup>[17]</sup> 的实验

结果相符.

载流子的迁移率取决于载流子的散射机理. 晶格振动散射和电离杂质散射是两种主要的散射机理. 在高温时, 晶格振动的散射占主要地位, 而在低温下, 则主要考虑电离杂质的散射作用. 我们计算的是低温时的 ZnO 掺杂情况, 电离杂质的散射起主导作用. 掺 Al 后, 杂质离子的浓度增加, 对电子的散射作用加剧, 抑制了电子的飘移运动, 掺杂造成 ZnO 载流子迁移率减小. Look 等<sup>[18]</sup> 实验测得未掺杂 ZnO 电子浓度约为  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 载流子迁移率为  $205 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . 计算的掺 Al 的 ZnO 载流子浓度为  $2.54 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , Agashe 等<sup>[19]</sup> 实验测得高浓度掺杂载流子浓度  $n > 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  时载流子迁移率最大为  $44 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . 掺 Al 后, ZnO 载流子浓度增加了约  $10^4$  倍, 而载流子迁移率降低到约 1/5, 远少于载流子浓度的增加. 由(2)式计算可知, (Zn, Al)O 的电导率有了显著的增加.

## 4. 结 论

基于密度泛函理论本文利用第一性原理从头算方法计算了 ZnO 和 (Zn, Al)O 的电子结构. 通过原子布居、键布居的分析知掺 Al 后, Al—O 键比其替换的 Zn—O 键间共价性更强, 而 Al 邻近的 Zn—O 键比未掺杂时离子键成分增加. 结合分子轨道理论, 分析了 ZnO 和 (Zn, Al)O 的成键情况. 掺 Al 前  $t_2^*$  反键态构成 ZnO 导带底,  $t_2$  成键态构成 ZnO 的下价带,  $e$  非键态构成 ZnO 上价带. 掺 Al 后导带底由 O 与 Al 形成的  $2p\pi^*$ ,  $2p\sigma^*$  的反键态构成, 费米能级进入导带. Al3s 电子与 Zn4s 和 O2p 形成带尾态, 成为电子过剩的 n 型半导体. 进一步利用第一性原理计算结果, 结合实验数据, 理论推导了 (Zn, Al)O 的载流子浓度和电导率. 与实验结果比较可得, 掺 Al 使 ZnO 的载流子浓度和电导率显著提高.

[1] Nomura K, Ohta H, Ueda K, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2003 *Science* **300** 1269  
 [2] Pearton S J, Norton D P, Ip K, Heoa Y W, Steinerb T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293  
 [3] Sueha M, Christoulakis S, Moschovis K, Katsarakis N, Kiriakidis G 2006 *Thin Solid Films* **515** 551

[4] Michelotti F, Belardini A, Rousseau A, Ratsimihety A, Schoer G, Mueller J 2006 *J. Non-Cryst Solids* **352** 2339  
 [5] Jeong W J, Kim S K, Park G C 2006 *Thin Solid Films* **506** 180  
 [6] Papadopoulou E L, Varda M, Kouroupis A K, Androulidaki M, Chikoidze E, Galtier P, Huyberechts G, Aperathitis E 2008 *Thin Solid Films* **516** 8141

- [7] Fournier C, Bamiduro O, Mustafa H, Mundle R, Konda R B, Williams F, Pradhan A K 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 085019
- [8] Zhong W W, Liu F M, Cai L G, Zhou C C, Ding P, Zhang H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107306
- [9] Imai Y J, Watanabe A 2004 *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **15** 743
- [10] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yun J N 2009 *Acta. Optica. Sinica* **29** 1025 (in Chinese) [张富春、张志勇、张威虎、阎军峰、俞江妮 2009 光学学报 **29** 1025]
- [11] Huang Y X, Cao Q X, Li Z M, Li G F, Wang Y P, Wei Y G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8002 (in Chinese) [黄云霞、曹全喜、李智敏、李桂芳、王毓鹏、卫云鹤 2009 物理学报 **58** 8002]
- [12] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese) [侯清玉、赵春旺、金永军 2009 物理学报 **58** 7136]
- [13] Pearton S J, Norton D P, Ip K, Heo Y W, Steiner T 2004 *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** 932
- [14] Janotti A, Segev D, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045201
- [15] Vogel D, Kruger P, Pollmann J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14316
- [16] Liu J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6458 (in Chinese) [刘建军 2010 物理学报 **59** 6458]
- [17] Toshiki T, Michitaka O, Koichi E, Hiromichi A 1997 *J. Mater. Chem.* **7** 85
- [18] Look D C, Clafin B, Alivov Y I, Park S J 2004 *Phys. Stat. Sol. A* **201** 2203
- [19] Agashe C, Kluth O, Hupkes J, Zastrow U, Rech B 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1911

## First-principles calculation of electronic structure of (Zn,Al)O and analysis of its conductivity\*

Liu Jian-Jun<sup>†</sup>

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

(Received 12 October 2010; revised manuscript received 4 November 2010)

### Abstract

The electronic structures of ZnO and (Zn,Al)O are investigated by using the first-principles pseudopotential plane wave method in the generalized gradient approximation. The effects of Al doping on the bonding of ZnO and the interaction between electrons are analyzed from atomic population, bond population, energy band and electronic density of states based on the molecular orbital theory. Carrier concentration of (Zn,Al)O is calculated from the first-principles calculations, furthermore the change in ZnO conductivity is analyzed. The carrier concentration and the conductivity of ZnO are increased significantly by Al doped ZnO compared with the experimental results.

**Keywords:** first-principles, electronic structures, conductivity, (Zn,Al)O

**PACS:** 71.15Mb, 71.20.-b

\* Project supported by the Young Scientists Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004071) and the Young Scientists Funds of Huaibei Normal University (Grant No. 700283).

<sup>†</sup> E-mail: jjliuhb@163.com