

Al 高掺杂浓度对 ZnO 禁带和吸收光谱影响的 第一性原理研究*

侯清玉^{1)†} 董红英²⁾ 迎春¹⁾ 马文³⁾

1) (内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2) (内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

3) (内蒙古工业大学材料学院, 呼和浩特 010051)

(2012 年 1 月 4 日收到; 2012 年 1 月 18 日收到修改稿)

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了未掺杂与不同浓度的 Al 原子取代 Zn 原子的两种 $Zn_{1-x}Al_xO$ 超胞模型, 分别对模型进行了几何结构优化、态密度分布和能带分布的计算. 结果表明: ZnO 高掺杂 Al 的条件下, 掺杂的 Al 原子浓度越大, 间隙带越窄, 蓝移越强. 计算结果和实验结果相一致.

关键词: Al 高掺杂 ZnO, 电子结构, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

1 引言

ZnO 是宽带隙 (带隙宽度为 3.37 eV) 的半导体材料^[1], 与其他光电子材料相比, 具有低介电常量, 大光电耦合率, 高的化学稳定性, 优良的压电, 光电特性以及很高的激子结合能 (60 meV), 因此在光电领域具有广泛的应用前景.

迄今, Wiff 等^[2] 研究了 ZnO 热电效应对晶体结构的影响; 黄云霞等^[3] 研究了 Al 掺杂 ZnO 粉体的第一性原理计算及微波介电性质; Lu 等^[4] 实验研究了 Al 掺杂对 ZnO 薄膜禁带宽度调控的影响; Kumar 等^[5] 实验研究了 Al 掺杂对 ZnO 薄膜的发光性能的影响; Lee 等^[6] 实验研究了 Al 掺杂对 ZnO 薄膜的结构和光电性能的影响; Shan 等^[7] 实验研究了未掺杂和 Al 掺杂对 ZnO 光学性质的影响; 张金奎等^[8] 用第一性原理研究了 Al 和 N 共掺 p 型 ZnO 的电子结构和传导特性; 侯清玉等^[9] 用第一性原理研究了高共掺 Al 和 N 浓度对 ZnO 导电性能的影响. 尽管掺杂 Al 对 ZnO 光电性能的

影响在国内外有一定研究进展, 获得了一定的成果, 但是确切的 Al 高掺杂对 ZnO 禁带调控和吸收光谱的认识仍存在着分歧. 文献 [10,11] 指出: 掺杂 Al 原子浓度越高, ZnO 带隙越宽, 吸收光谱蓝移越强. 该结果与文献 [12,13] 的实验结果相悖. 本文用第一性原理研究了高掺杂 Al 原子浓度对 ZnO 光学性质的影响, 由于晶体有周期性, 用第一性原理研究的高掺杂浓度与实验中高掺杂浓度恰好相同很难实现. 因此, 本文选取了与文献 [10—13] 非常相近的高掺杂 Al 原子浓度范围 (掺杂质量分数大于 2 wt%, 小于 3 wt%).

2 构建模型

2.1 理论模型

计算所用的理想模型是 ZnO 六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6v-4$. 计算分别采用纯 ZnO ($1 \times 1 \times 1$) 单胞模型, 一个 Al 原子替换一个 Zn 原子的 $Zn_{0.9375}Al_{0.0625}O$

* 国家自然科学基金 (批准号: 51062012)、内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010MS0801, 2010BS0604) 和教育部“春晖计划”资助的课题.

† E-mail: by0501119@126.com

($2 \times 2 \times 2$) 超胞模型和一个 Al 原子替换一个 Zn 原子的 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$ ($3 \times 2 \times 1$) 超胞模型. 本文对纤锌矿结构合金进行了电子结构和吸收光谱的第一性原理研究. 因为建模是替代位掺杂, 所以对纤锌矿结构没有相变的影响.

2.2 计算方法

本文采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 框架下的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 平面波赝势方法^[14], 用非局域交换相关 (RPBE) 泛函描述. 所选赝势为超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, USP). 用于构建赝势的电子组态分别为 Zn $3d^{10}4s^2$, Al $3s^23p^1$, O $2s^22p^4$. 计算在不固定任何参数下的几何优化, 并且把能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为每原子 1.0×10^{-5} eV; 作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa, 公差偏移为 0.0001 nm; 掺杂量为 $x = 0, 0.0625$ 和 0.0833 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ 超胞模型. 为了与文献 [10—13] 的实验结果相比较, 给出对应的原子分数分别为 0 at%, 3.125 at% 和 4.166 at%; 对应的质量分数分别为 0 wt%, 2.146 wt% 和 2.702 wt%. 对应的布里渊区 k 点的选取分别为 $9 \times 9 \times 5$, $4 \times 4 \times 2$ 和 $3 \times 4 \times 5$. 计算设为非自旋极化处理, 能量截断

半径设为 340 eV. 首先对各种 ZnO 模型进行几何优化, 在此基础上对态密度、能带和吸收光谱进行计算.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构和稳定性分析

几何结构优化后折合的晶胞参数和总能量见表 1. 从表 1 中看出, Al^{3+} 的掺入对 ZnO 晶胞体积的影响不是很大. 由于 Al 离子半径 0.053 nm 比 Zn 离子半径 0.074 nm 小得多, 当离子半径小的 Al 取代离子半径大的 Zn 时, 根据量子化学理论可知, 随着 Al 的掺入, ZnO 晶体体积应该减小. 但是, 由于替位掺杂, 一个 Al^{3+} 替换一个 Zn^{2+} 时应多余一个正电荷, 使其正电荷之间相互库仑排斥作用增大, 引起系统体积也增大^[15]. 所以在上面两种因素影响下, 掺杂前后体积变化不是很大. 并且随掺杂浓度增加, 系统能量进一步升高, 稳定性也略微下降.

其次, 对未掺杂 ZnO 的 Zn 与 Zn 之间; O 与 O 之间的同种原子净电荷量进行比较, 发现 Zn 均为 $0.82e$ (e 为基本电荷电量), O 均为 $-0.82e$. 结果表明, 同种原子净电荷量相同, 同种原子之间是等价的.

表 1 结构优化后 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.0625, 0.0833$) 合金的折合晶胞参数和总能量

合金	$a, b, c/\text{nm}$	V/nm^3	E/eV
ZnO	$a = b = 0.3298, c = 0.5318$	0.0500	-4311
$\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$	$a = b = 0.3150, c = 0.5102$	0.05102	-4103
$\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$	$a = b = 0.3314, c = 0.5360$	0.05098	-4021

3.2 未掺杂 ZnO 带隙分析

计算得出未掺杂 ZnO 单胞的能带分布如图 1 所示. 从图 1 中发现, 未掺杂 ZnO 单胞的费米能级在价带顶附近 (图中费米能作为能量零点, 以下类同). 根据图 1 知, 未掺杂 ZnO 单胞的最小带隙约为 0.73 eV, 计算结果与文献 [16] 报道的结果相一致, 而小于实验测量值 3.37 eV. 这是由于过高估算 Zn-3d 态, 使其价带上移过多, 是 GGA 近似带来的影响^[17]. 但是, 由于本文研究的是相同物理量之间相对值的比较分析, 所以计算带来的相对误差不影响结果的讨论.

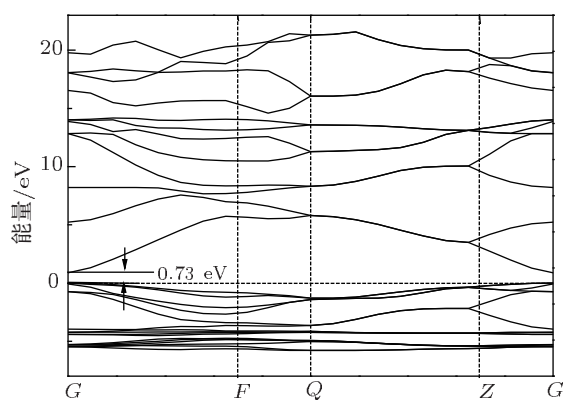


图 1 未掺杂 ZnO 单胞的能带分布

3.3 高掺杂分析

文献 [9] 提到当杂质浓度数量级小于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是低掺杂, 当杂质浓度的数量级大于或等于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是高掺杂的半导体. 对 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$ 超胞几何优化后发现, 二者的体浓度分别约为 2.45×10^{21} 和 $3.27 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 证明均为高掺杂. 从后面的能带分布分析中也很容易发现费米能级都进入了导带, 进一步验证了上述两超胞均为高掺杂的简并半导体.

3.4 最小间隙带分析

计算得出掺杂后 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$ 超胞的能带分布如图 2(a) 和 (b) 所示. 从图 1 和图 2(a) 和 (b) 得出, 未掺杂单胞、 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$ 超胞的最小间隙分别约为 0, 0.77 和 0.75 eV.

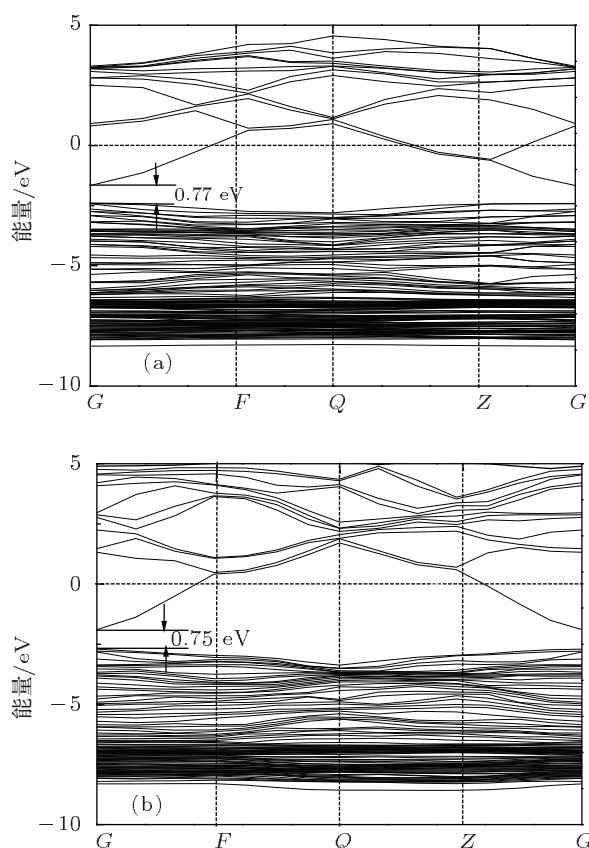


图 2 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$ 超胞的能带分布 (a) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$

为了观察方便, 取横轴为 Al 原子掺杂量, 用 x 表示; 纵轴为最小带隙宽度, 用 E_g 表示. 根据已知

数据做图, 如图 3 所示. 从图 3 中很容易看出, Al 掺杂浓度越高, ZnO 的最小带隙越窄. 这一计算结果与 Nunes 等 [12] 和 Ding 等 [13] 的实验结果相符合. 这一结果表明文献 [10,11] 的实验结果欠妥. 为了说明原因, 很有必要从重整化理论和轨道理论的角度分别讨论.

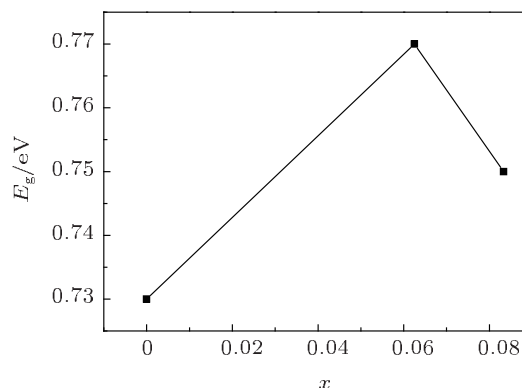


图 3 ZnO 最小带隙随 Al 原子浓度的变化

3.4.1 重整化理论分析

根据重整化理论分析可知, 对于 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$ 超胞高掺杂 Al 原子浓度越多, 最小带隙越窄. 这是由于: 一方面高浓度掺杂产生所谓 Burstein-Moss 移动, 光学吸收边向低能方向移动而使带隙加宽; 另一方面电荷之间相互作用产生多体效应, 或杂质及缺陷带之间的重叠使带隙变宽 [18,19]. 两个方面相互竞争, 随高掺杂 Al 原子浓度越多, Burstein-Moss 效应小于多体效应, 因此, 高掺杂 Al 原子浓度越大, ZnO 带隙越窄. 这与文献 [12,13] 报道的实验结果相符合.

3.4.2 轨道理论分析

计算得出的未掺杂 ZnO 单胞的分波态密度如图 4(a) 所示. 从图 4(a) 很容易看出, Zn-4s 轨道电子与 O-2p 轨道电子相互作用形成类 s 的反键和类 p 的成键, 形成带隙. 掺入 Al 以后, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$ 超胞的分波态密度分布如图 4(b) 和 (c) 所示. 从图 4(b) 和 (c) 的导带底中很容易看出, Al-3p 轨道电子具有比 Zn-4s 轨道电子更低的能量, Al-3p 轨道电子与 O-2p 轨道电子形成的类 p 的反键具有比未掺杂 ZnO 中的类 s 的反键更低的能量. Al-3p 轨道向低能方向移动, 从而导致了导带下降. 并且高掺杂 Al 原子浓度越大, Al-3p 轨道向低能方向移动越明显, 即导带下降越明显.

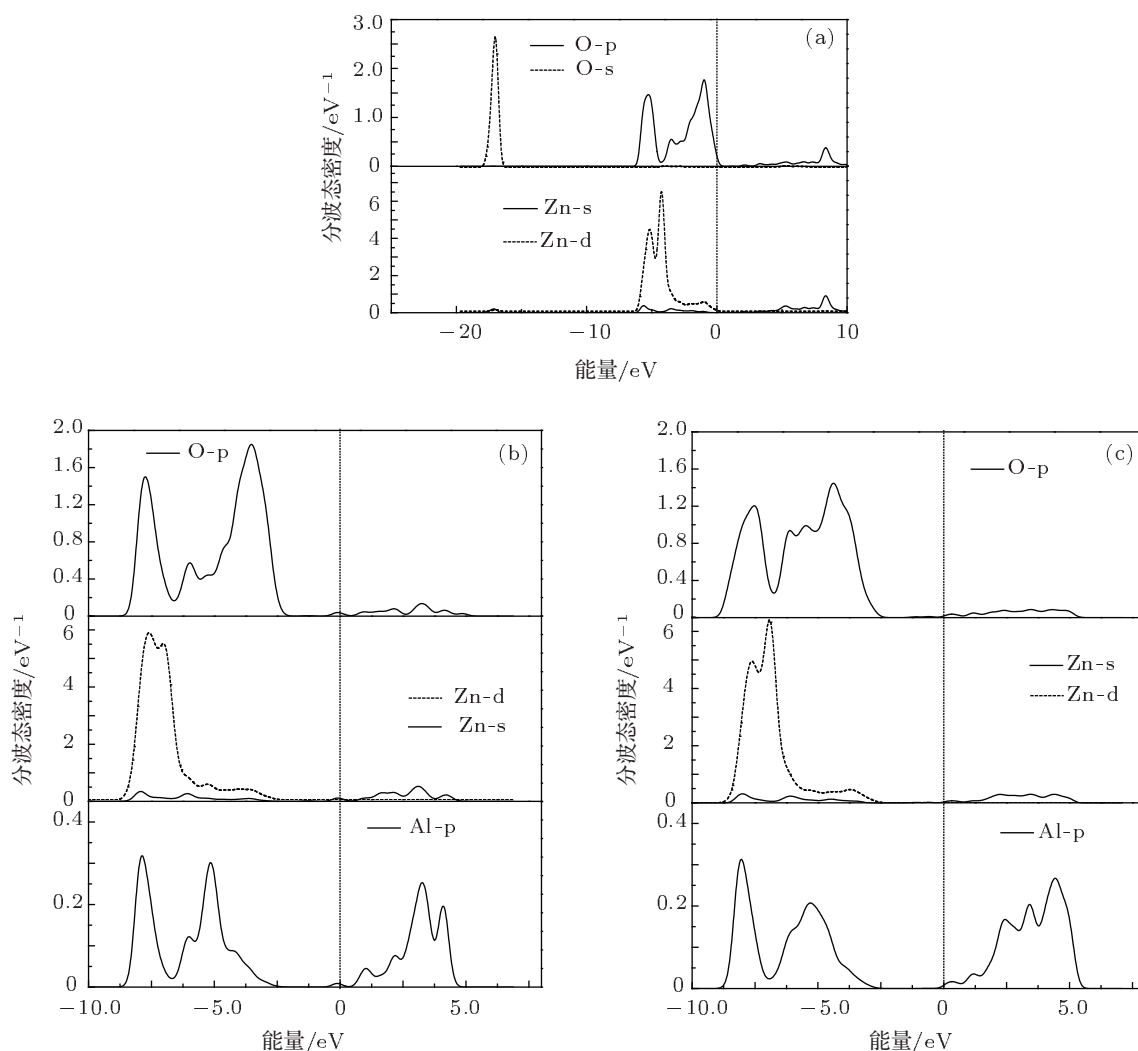


图4 掺杂前后 ZnO 的分波态密度分布 (a) 未掺杂; (b) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.9167}\text{Al}_{0.0833}\text{O}$

由于 p-p 轨道相互作用使价带向低能方向移动, p-d 排斥效应使价带向高能方向移动. 将图 4(b) 和 (c) 的分波态密度进行类比发现, 高掺杂 Al 原子浓度越大, p-p 相互作用越强于 p-d 排斥效应. 因此, 高掺杂 Al 原子浓度越大, 价带下移越明显. 但是, 导带下降和价带的下降相比, 高掺杂 Al 原子浓度越大, 导带下降比价带下降得越多. 因此总的效果是高掺杂 Al 原子浓度越大, 带隙越窄. 这与上述重整化理论分析结果相一致.

3.5 吸收光谱分析

计算得出 ZnO 掺杂前后的吸收光谱如图 5 所示. 对掺杂前后 ZnO 吸收光谱进行比较可知, 在高能区范围内存在明显的蓝移现象; 并且 Al 原子浓度越大, 蓝移现象越弱, 这一结果与 Al 掺杂浓度越

大带隙越窄的计算结果相符合, 也与文献 [13] 的实验结果相符合. 表明文献 [10,11] 报道的实验结果欠妥.

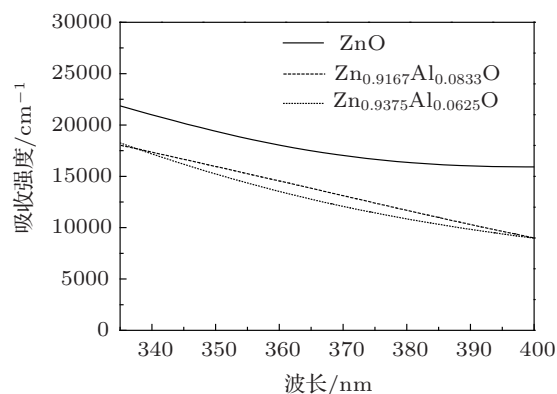


图5 掺杂前后 ZnO 的吸收光谱分布

4 结论

用第一性原理研究了高掺杂 Al 原子浓度

对 ZnO 禁带调控和吸收光谱的影响. 结果表明, 在本文限定的浓度范围内, 高掺杂 Al 原子浓度越大, ZnO 带隙越窄, 吸收光谱蓝移越弱. 计算结果与实验结果的变化趋势相符合.

- [1] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
- [2] Wiff J P, Kinemuchi Y, Kaga H, Ito C, Watari K 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1413
- [3] 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, 卫云鸽 2009 物理学报 **58** 8002]
- [4] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhang Y Z, Zhu L P, He H P, Zhao B H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083705
- [5] Kumar M, Mehra R M, Choi S Y 2009 *Curr. Appl. Phys.* **9** 737
- [6] Lee K E, Wang M S, Kim E J, Hahn S H 2009 *Curr. Appl. Phys.* **9** 683
- [7] Shan F K, Yu Y S 2003 *Thin Solid Films* **435** 174
- [8] Zhang J K, Deng S H, Jin H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5371 (in Chinese) [张金奎, 邓胜华, 金慧 2007 物理学报 **56** 5371]
- [9] 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]
- [10] Ge Q H, Deng H, Chen H, Xu Z Q 2006 *J. Univ. Electron. Sci. Technol. China* **35** 253 (in Chinese) [葛启函, 邓宏, 陈航, 徐自强 2006 电子科技大学学报 **35** 253]
- [11] Xu Z Q 2006 *M.S. Dissertation* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) pp35–37 (in Chinese) [徐自强 2006 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学) 第 35—37 页]
- [12] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, Fernandes F Vilarinho B P, Martins R 2002 *Vacuum* **64** 281
- [13] Ding J J, Ma S Y, Chen H X, Shi X F, Zhou T T, Mao L M 2009 *Physica B* **404** 2439
- [14] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr* **220** 567
- [15] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu-Mihaila D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675
- [16] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [17] Robertson J, Xiong K, Clark S J 2006 *Phys. Status Solidi B* **243** 2054
- [18] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [19] Gu X Q, Zhu L P, Ye Z Z, Ma Q B, He H P, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 343

First-principles study on the effects of high Al doped on the band gap and absorption spectrum of ZnO*

Hou Qing-Yu^{1)†} Dong Hong-Ying²⁾ Ying Chun¹⁾ Ma Wen³⁾

1) (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

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

(Received 4 January 2012; revised manuscript received 18 January 2012)

Abstract

According to the density functional theory, using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method, we set two different kinds of $Zn_{1-x}Al_xO$ supercell models of substituting Zn atom with Al atom and optimige the geometries for the two models. The total density of states and the band structures are also calculated. The results show that in a range of high doping concentration, when the doping concentration of Al atoms increases, the band gap will be decrease, blue shift will decrease, which accords with the experimental results.

Keywords: Al high doped ZnO, electronic structure, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51062012), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant Nos. 2010MS0801, 2010BS0604), and the "Spring Sunshine" Project of Ministry of Education of China.

† E-mail: by0501119 @126.com