

透明导电氧化物 CuScO_2 的密度泛函理论研究*方志杰^{1)2)†} 莫曼¹⁾ 朱基珍¹⁾ 杨浩¹⁾

1) (广西工学院信息与计算科学系, 柳州 545006)

2) (中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2012年3月30日收到; 2012年6月17日收到修改稿)

本文利用基于第一性原理的广义梯度近似方法分析研究透明导电氧化物 CuScO_2 能带结构、态密度和杂质能级. 计算结果表明, CuScO_2 的价带区主要由 Cu 的 3d 态和 O 的 2p 态构成, 而导带区主要由 Sc 的 3d 态组成. 在进行 + U 修正之后, 随着 U 参量的增加, CuScO_2 的导带区发生分裂导致导带扩大, 带隙也随之扩大, 表明 + U 计算能较好地改进 CuScO_2 带隙值; 本文还比较分析了各种掺杂元素在 CuScO_2 的杂质能级, 发现 Mg 原子替位掺杂 Sc 能有效改善 CuScO_2 的 p 型导电性能.

关键词: CuScO_2 , 能带结构, 电子结构

PACS: 74.25.Jb, 61.72.J-

1 引言

透明导电氧化物 TCO (transparent conductive oxide) 不仅具有良好的电学性能, 也具有良好光学透射性能. 人们将透明导电氧化物广泛应用于太阳能电池、平面显示、特殊功能窗口涂层等光电器件领域上^[1]. 常见的透明导电氧化物 TCO 薄膜如 ZnO , In_2O_3 , SnO_2 等作为新一类性能优越、用途广泛的 TCO 薄膜材料体系, 已经工业化并广泛得到实用. 然而, 目前广泛研究和应用的 TCO 材料基本上大多数是 n 型导电材料^[2,3], 即材料中载流子是电子. 为了能够制备出透明二极管以及更多透明导电器件, 需要研制性能优越、工艺稳定以及能够实用化的 p 型导电 TCO 材料, 即材料中载流子是空穴. 如果将 p 型 TCO 材料与 n 型 TCO 材料进行复合得到透明导电器件, 将使得透明导电氧化物在应用方面得到很大的发展. 然而与数量众多的 n 型 TCO 材料相比, p 型 TCO 材料非常少, 而且 p 型 TCO 的导电性能与 n 型 TCO 的导电性能相差很大, 通常情况下 p 型 TCO 的电导率要比 n

型 TCO 的电导率低 3—4 个数量级. 由于缺乏性能良好的 p 型 TCO 材料, 目前仍无法实现具有良好性能的全透明的 p-n 结, 因此, 研制性能优越、工艺稳定的 p 型 TCO 材料成为拓展透明导电氧化物应用所必须面对的课题. 1997 年, Kawazoe 等研究小组设计出具有较高载流子浓度和高电导率的 p 型 TCO 材料 -CuAlO_2 , 这一研究成果^[4] 引发了人们对 p 型透明导电氧化物的兴趣. CuAlO_2 具有铜铁矿结构, 其室温电导率为 0.95 S/cm, Seebeck 系数为 +138 (正值表明材料具有 p 型导电特性), 实验上的光学禁带宽度均大于 3.1 eV^[4,5], 在 500 nm 厚度的情况下, CuAlO_2 的可见光透射率达到 80%, 表明该体系可以满足透明电子学的要求. 虽然 CuAlO_2 的电导率与 ZnO 等 n 型 TCO 材料的电导率相比还是比较低, 但是这一发现毕竟吸引了人们对 p 型透明导电氧化物的兴趣. 研究人员一直希望利用透明导电氧化物既能导电又能透光的特性实现全透明二极管以及更多透明导电器件, 而 CuAlO_2 的出现让这一愿望成为可能, 同时也带来了大量值得探索的重要物理课题. 在发现 CuAlO_2 具有 p 型导电性能之后, 一系列铜铁矿材料 CuMO_2 ($M =$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11147195)、广西理工科学实验中心经费 (批准号: LGZXKF201204) 和广西教育厅科研项目 (批准号: 200103YB102) 资助的课题.

† E-mail: nnfang@semi.ac.cn

Sc, Ga, In, Y) 也被发现具有 p 型导电特性并引起了广泛的研究热潮^[5-12]. 在所有铜铁矿类型的 p 型导电材料中, CuScO_2 材料因具有极高的带隙^[13], 且 CuMO_2 ($M = \text{Sc, Ga, In, Y}$) 中 Sc 为 IIIB 族元素的代表, 因而受到许多研究者的重视^[14-16]. 在目前 CuScO_2 材料研究的一个重要目标就是找出材料的带隙值, 但是由于受到密度泛函理论计算方法的局限, 目前所研究很多半导体材料的理论带隙值均大大低于带隙实验值. 而目前大多数对 CuScO_2 材料的研究均为实验上的研究^[13,14], 理论研究方面还比较缺乏. 为了更好的了解 CuScO_2 材料的能带结构和电子结构, 在本次研究中, 本文采用基于密度泛函理论中新的准粒子修正方法对 CuScO_2 材料的能带结构、带隙理论值进行理论研究, 同时为了更好的提高和控制 CuScO_2 的 p 型电导率, 研究中考虑了各种掺杂元素在 CuScO_2 的缺陷能级位置, 期待通过本文的理论研究结果能更为全面有效地理解 p 型 CuScO_2 材料的基本物理、化学性质, 并为 CuScO_2 材料的应用提供理论指导.

2 计算方法和原子模型

在本次研究中, 所用的计算结果是使用基于密度泛函理论的软件包 VASP^[17] 进行计算的, 其中交换关联势采用广义梯度近似 (GGA 近似)^[18], 原子赝势采用 PAW 赝势^[19]. 利用传统的密度泛函方法所得的带隙值往往小于实验值, 其主要原因在于所采用传统的密度泛函计算方法是基于基态进行计算的, 而计算带隙值是涉及到激发态的计算, 因此要计算得到合理的带隙值, 需进一步采用准粒子修正的方法. 在对 CuScO_2 材料的研究中, 本次研究在传统密度泛函理论运用中考虑了强关联作用 GGA + U 计算, 即原来 GGA 能量泛函中加入一个 Hubbard 参数 U 对应项, GGA + U 计算中, 采用对 Cu 和 Sc 的 p, d 电子加上 Hubbard 参数, 通过 + U 计算方法可以在 CuScO_2 材料研究中考虑到强关联作用因素引起能带结构的变化从而得出更为合理的计算结果. 在对材料掺杂缺陷进行的计算中, 本次研究选择了 II 族元素 Be, Mg, Ca 和 IV 族元素 Si, Ge, Sn 分别替代了 CuScO_2 中的 Sc 和 Cu 元素. 缺陷计算模型为包含有 48 个原子的超原胞计算模型, 在超原胞中所有 48 个原子

都经过 Hellmann-Feynman 力进行弛豫, 在超原胞的计算中, 平面波的截断量设置为 500 eV, 而在简约布里渊区中使用了 $2 \times 2 \times 1$ k - 点设置^[20,21]. 在确定掺杂元素能级位置时, 研究中采用芯能级对齐方式^[22-24] 进行杂质能级确定. CuScO_2 的晶体结构属于 $R3m$ 空间群, 其原子结构图见图 1.

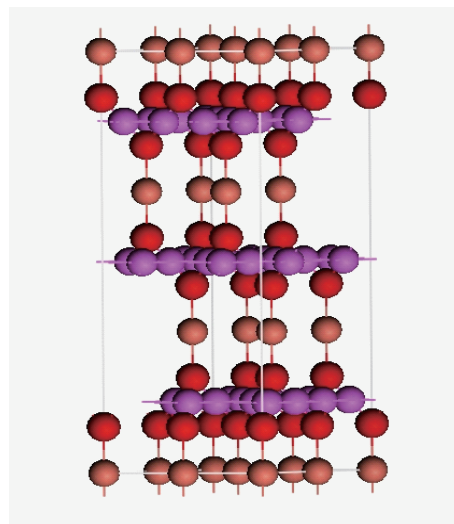


图 1 CuScO_2 的原子结构图 (图中红色原子为 O 原子, 紫色原子为 Sc 原子, 棕色原子为 Cu 原子)

CuScO_2 晶胞中具有 3 个特征结构单元: 1) 平行 c 轴分布的 O-Cu-O 哑铃结构; 2) 垂直 c 轴的六角 Cu 层; 3) ScO_6 八面体结构, 其中 Sc 位于八面体内. 在能带结构的计算中, 使用 4 个原子的原胞结构, 根据 CuScO_2 的晶体结构特点, 在能带结构图上所选取的高对称点为 $F(0.5, 0.5, 0)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $Z(0.5, 0.5, 0.5)$, $L(0, 0.5, 0)$.

3 计算结果及讨论

3.1 结构优化

计算当中, 首先对 CuScO_2 的晶格参数 (a , c) 和原子内部参数 u 进行了优化计算, 其中 CuScO_2 的晶格参数 a 和 c 是根据 Murnaghan 状态方程^[25] 来优化拟合计算总能量, 原子内部参数 u 是根据原子的受力状况来进行了优化的; 经过优化技术, CuScO_2 晶格常数理论值与实验值^[26] 如表 1 所示. 从表 1 结果来看, GGA 计算所得的 CuScO_2 晶格常数理论值与实验值吻合得很好, 说明计算结果具有很高的可信度.

表1 CuScO₂ 晶格常数理论计算值与实验值

晶格	理论值	实验值
<i>a</i>	3.156	3.216
<i>c</i>	16.782	17.089
<i>u</i>	0.107	0.105
<i>c/a</i>	5.317	5.314

3.2 GGA +*U* 计算下 CuScO₂ 的态密度和能带结构

图 2(a)—(d) 显示 CuScO₂ 原胞在 *U* 参量大小分别设定为 0, 4, 8 和 10 eV 下的总态密度和分波态密度, 其中费米面设置为能量零点. *U* = 0 eV 是 GGA 计算的态密度情况, 如图 (a) 所见在 *U* = 0 eV 情形下 CuScO₂ 的价带区态密度主要由 Cu 的 3d 态和 O 的 2p 态占据, 而导带区主

要由 Sc 的 3d 态占据. 而随 *U* 值逐渐增大, 带隙也逐渐增大, 表明 +*U* 计算能有效地修正带隙值过小的问题. 在 +*U* 计算的态密度图中, 价带中氧的 2p 态轮廓基本没有改变, 而在考虑 +*U* 计算之后, 随着 *U* 值的增加, Cu 的 3d 态主峰产生分裂, 部分 3d 态向价带区的低能区移动, 但是整个价带宽度基本保持在 7 eV 左右; 而 +*U* 计算中导带的变化较大, 当 *U* = 0 eV 时, 导带区宽度为 3 eV 左右, +*U* 计算之后, 导带宽度延展到 4 eV 并明显分裂为高能部分和低能部分的两个部分. 可见随 *U* 值增大, 整个导带的局域化程度减弱, 导带区中 Sc 的 3d 态主峰逐渐向高能区移动, 而带隙值由 *U* = 0 eV 时的 2.17 eV 增加至 *U* = 10 eV 的 3.68 eV, 已经十分接近实验值 3.7 eV^[13] (见图 3), 这表明 +*U* 计算修正主要是对 CuScO₂ 材料 GGA 近似计算中导带过低的问题进行修正.

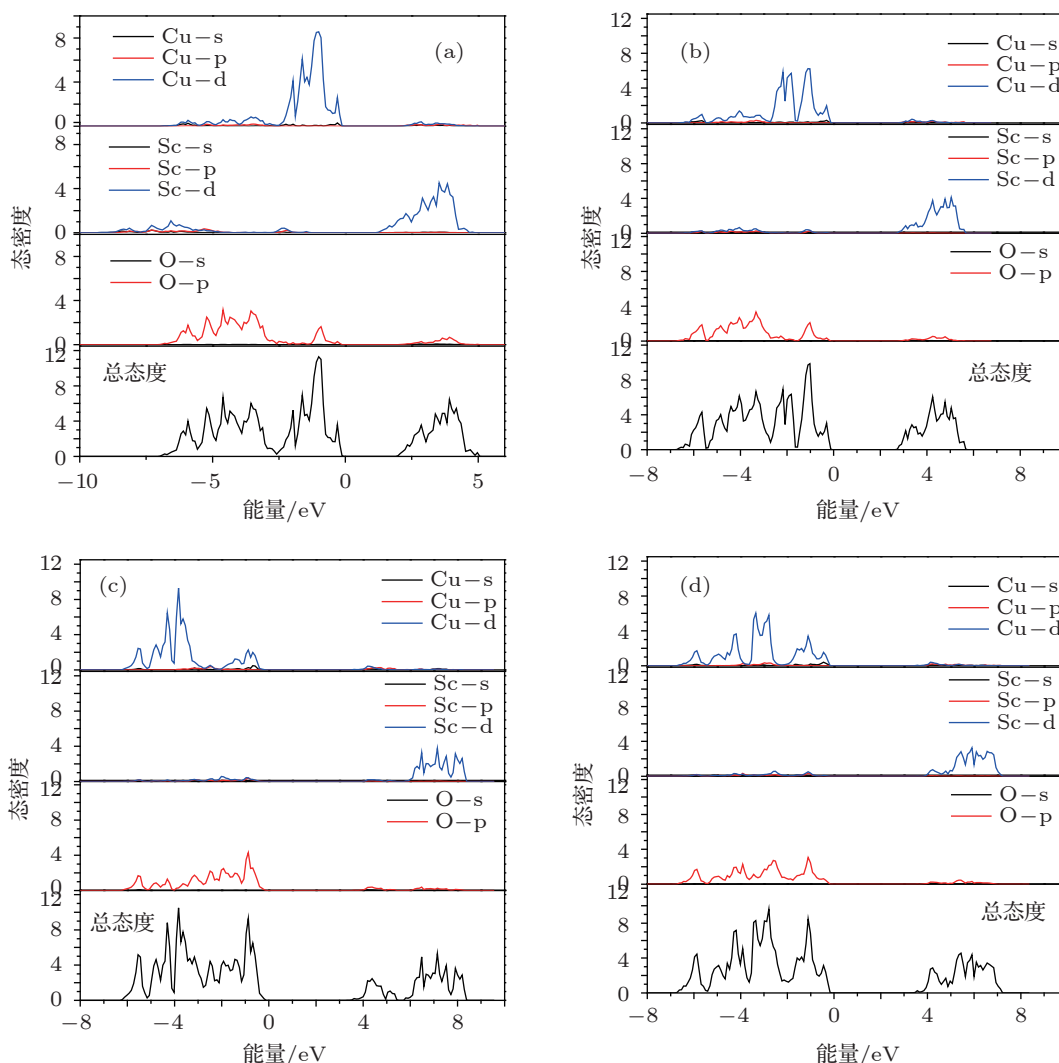


图2 GGA +*U* 计算中 CuScO₂ 的分态密度和总态密度图 (a)—(d) 分别表示 *U* = 0, 4, 8, 10 eV 情况下的态密度图

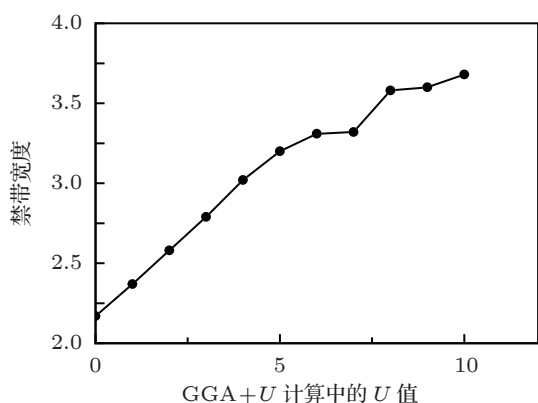


图3 GGA+U 计算中 CuScO₂ 的禁带宽度

为了进一步了解 +U 计算对能带结构的影响,图 4(a)—(d) 给出了 CuScO₂ 原胞在 U 参量大小分别为 0, 4, 8 和 10 eV 情形下的能带结构图,由图 4(a)—(b) 可以看出,当 U 的取值分别为 0 和 4 eV 的情况下, CuScO₂ 材料的价带顶和导带底都位于 L 点,表明 CuScO₂ 为直接带隙的材料,但当到 U 取值为 8 或者 10 eV,能带结构图 4(c)—(d) 中显示导带底为 Γ 点,价带顶依旧为 L 点,同时整个导带都往高能区移动并发生明显的分裂,结合态密度图的分析,这主要是因为构成导带的 Sc 3d

态在 +U 修正之后,导带能级发生变化而导致导带底的位置发生变化.

3.3 掺杂元素在 CuScO₂ 的杂质能级

为了更好的提高和控制 CuScO₂ 材料的电导率,对 CuScO₂ 掺杂将成为改善材料性能的有效途径.因此,在研究 CuScO₂ 材料的能带结构和带隙同时,本文也研究了掺杂元素在 CuScO₂ 中的杂质能级位置.当掺杂元素进入 CuScO₂ 晶体之后,由于掺杂元素的进入,使得 CuScO₂ 晶体内部平衡状态受到了破坏,在掺杂元素周围的原子将发生不同程度的弛豫,表 2 给出了在 CuScO₂ 超原胞中各类掺杂元素在体材料弛豫变化情况,表 2 中 Be_{Cu} 表示 Be 原子以替位掺杂形式进入 Cu 原子位置,Be_{Sc} 则表示 Be 原子以替位掺杂形式进入 Sc 原子位置.从表 2 可以看出,与 CuScO₂ 体材料中 Cu—O 键长为 1.80 Å, Sc—O 键长为 2.09 Å 相比, Mg 元素的进入并没有引起周围氧原子的弛豫变化,而其他掺杂元素如 Be, Ca 元素则引起邻域原子的较大弛豫变化,其中 Be 替代 Cu 元素之后 Be—O 键长仅为原来 Cu—O 键长的 84%.

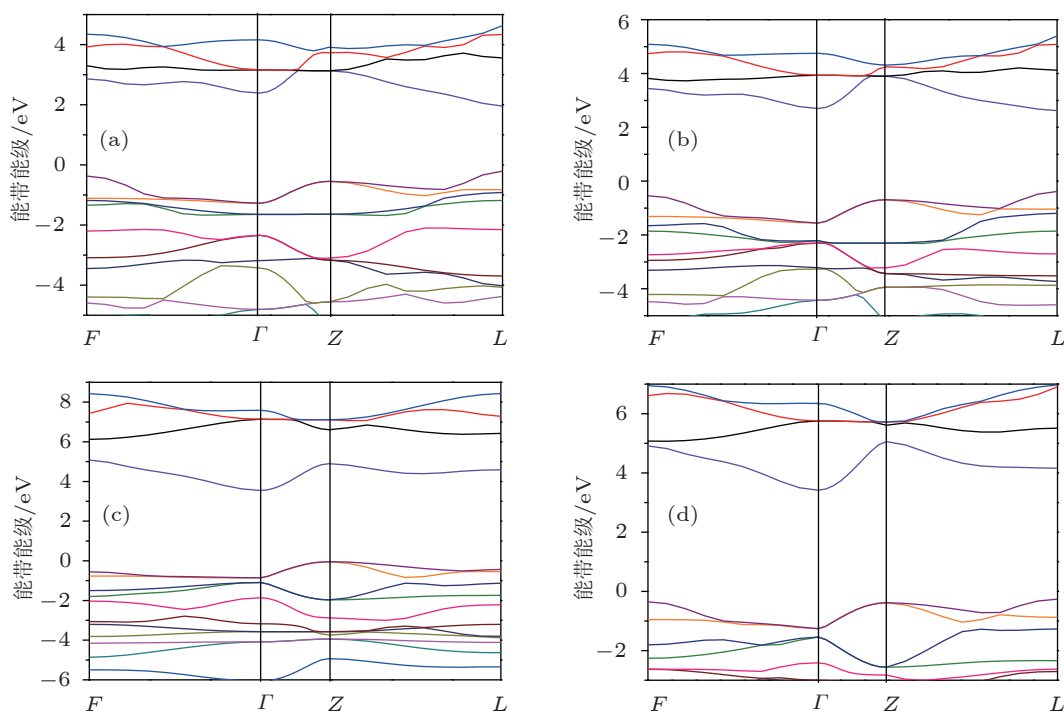


图4 GGA+U 计算中 CuScO₂ 的能带结构 (a)—(d) 图分别表示 U = 0, 4, 8, 10 eV 情况下的能带结构图

表 2 CuScO₂ 中掺杂元素周围的弛豫变化情况, 键距后括号为掺杂原子的近邻原子个数和种类

杂质种类	最近邻键距	次近邻键距	杂质种类	最近邻键距/Å	次近邻键距/Å
Be _{Cu}	1.51(O,2)		Ge _{Cu}	2.00(O,2)	
Be _{Sc}	1.97(O,6)		Ge _{Sc}	2.01(O,6)	3.16(Sc,3)
Ca _{Cu}	2.07(O,2)		Si _{Cu}	1.82(O,2)	
Ca _{Sc}	2.23(O,6)	3.16(Sc,3)	Si _{Sc}	1.82(O,6)	3.16(Sc,3)
Mg _{Cu}	1.89(O,2)		Sn _{Cu}	2.12(O,2)	3.16(Cu,3)
Mg _{Sc}	2.10(O,6)		Sn _{Sc}	2.15(O,6)	3.16(Sc,3)

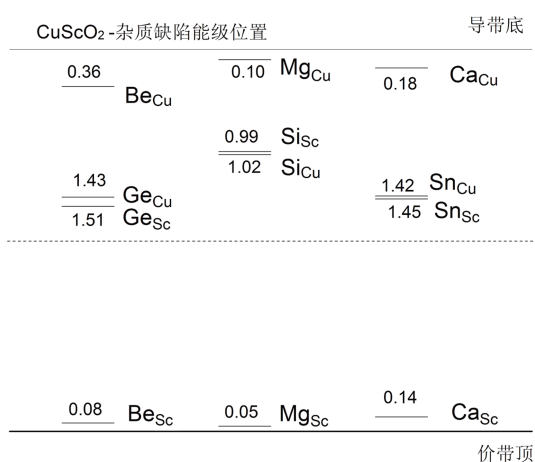


图 5 掺杂元素在 CuScO₂ 的缺陷能级

在掺杂改性的研究中, 各种掺杂元素在 CuScO₂ 的缺陷能级位置对改善材料性能极为重要, 图 5 给出了 II 族元素 Be, Mg, Ca 和 IV 族元素 Si, Ge, Sn 掺杂进入 CuScO₂ 后所形成的缺陷能级. 从图 5 可看出, II 族元素 Be, Mg, Ca 替代 Sc

元素之后所形成的缺陷能级都很接近价带顶, 其中 Mg_{Sc} 的缺陷能级最接近价带顶 (VBM), 其能级位于 VBM 的上面 0.05 eV, 表明 Mg_{Sc} 很适合作为受主在 CuScO₂ 中产生 p 型导电性能.

4 结论

采用基于第一性原理的 GGA+U 方法计算了 CuScO₂ 的能带结构和态密度, 研究结果发现, GGA+U 计算能有效解决传统理论计算方法中 CuScO₂ 带隙过小的问题, 其中 +U 计算是对 CuScO₂ 导带过低的情况进行修正, 随着 U 值的增加, CuScO₂ 能带结构中的导带区产生分裂, 导带区中 Sc 的 3d 态主峰向高能区移动. 对 CuScO₂ 掺杂计算结果表明, Mg 原子的替位掺杂不会引起 CuScO₂ 体材料内部的原子弛豫, 并且 Mg 原子替代 Sc 原子能在价带顶上方产生很浅的杂质能级, 表明 Mg_{Sc} 很适合作为受主并在 CuScO₂ 中改善 p 型导电性能.

- [1] Lewis B G and Panine D C 2000 *Mater. Res. Bull.* **25** 22
- [2] Wang Z G, Zhang Y, Wen Y H and Zhu Z Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2051 (in Chinese) [王志刚, 张杨, 文玉华, 朱梓忠 2010 物理学报 **59** 2051]
- [3] Deng B, Sun H Q, Guo Z Y and Gao X Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1212 (in Chinese) [邓贝, 孙慧卿, 郭志友, 高小奇 2010 物理学报 **59** 1212]
- [4] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H 1997 *Nature* **389** 939
- [5] Yanagi H, Inoue S, Ueda K, Kawazoe H, Hosono H 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4159
- [6] Nie X, Wei S H, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 066405
- [7] Yanagi H, Kawazoe H, Kudo A, Yasukawa M, Hosono H 2000 *J. Electroceram* **4** 427
- [8] Katayama-Yoshida H, Koyanagi T, Funashima H, Harima H, Yanase A 2003 *Solid. State. Commun.* **126** 135
- [9] Koyanagi T, Harima H, Yanase A, Katayama-Yoshida H 2003 *J. Phys. Chem. Solid.* **64** 144
- [10] Hamada I, Katayama-Yoshida H 2003 *Physica B* **376** 808
- [11] Ueda K, Hase T, Yanagi H, Kawazoe H, Hosono H, Ohta H, Orita M, Hirano M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1790
- [12] Yanagi H, Hase T, Ibuki S, Ueda K, Hosono H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1583
- [13] Kakehi Y, Satoh K, Yotsuya T, Masuko K, Ashida A 2007 *J. Appl. Phys.* **46** 4228
- [14] Ingram B J, Harder B J, Hrabe N W 2004 *Chem. Mater* **16** 5623
- [15] Fang Z J, Shi L J, Liu Y H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4279
- [16] Fang Z J, Shi L J 2008 *Phys. Lett. A* **372** 3759
- [17] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Wang Y, Perdew J P 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13298
- [19] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953

- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
[21] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
[22] Wei S H 2004 *Comput. Mat. Sci.* **30** 337
[23] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, Katayama-Yoshida H 1998 *Phys. Rev. B* **57** 964
[24] Wei S H, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155211
[25] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **30** 244
[26] Doumerc J P, Ammar A, Wichainchai A, Pouchard M, Hagemuller P 1987 *J. Phys. Chem. Solids* **48** 37

Density functional theory study on transparent conductive oxide CuScO_2^*

Fang Zhi-Jie^{1)2)†} Mo Man¹⁾ Zhu Ji-Zhen¹⁾ Yang Hao¹⁾

¹⁾ (Department of Information and Computation of Science, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China)

²⁾ (State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 30 March 2012; revised manuscript received 17 June 2012)

Abstract

Using the first-principle method within the generalized gradient approximation, in this paper we study the band structure, state density and doping level of transparent conductive oxide CuScO_2 . The calculated results show that the valence band of CuScO_2 is composed mainly of 3d of Cu, and 2p of O; while the conduct band is comprised mainly of 3d of Sc. Through the $+U$ correction, with the increase of the value of U , the conduct band of CuScO_2 becomes split, and results in the enlarged band gap, which shows that the $+U$ correction can improve the band gap of CuScO_2 . By comparing all kinds of dopant level in CuScO_2 , it found that the substitution of Mg for Sc can effectively improve the p-type conductivity in CuScO_2 .

Keywords: CuScO_2 , band structure, electronic structure

PACS: 74.25.Jb, 61.72.J-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11147195), Guangxi Experiment Centre of Science and Technology (Grant No. LGZXKF201204), and the Science Plan Projects of Guangxi Provincial Education Department (Grant No. 200103YB102).

† E-mail: nnfang@semi.ac.cn