

Zn_{1-x}TM_xO (TM = Al, Ga, In) 导电性能的模拟计算*侯清玉^{1)†} 董红英^{2)‡} 马文³⁾ 赵春旺¹⁾

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)

(2013年1月29日收到; 2013年4月19日收到修改稿)

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, 构建了未掺杂与相同掺杂浓度的 Zn_{1-x}TM_xO (TM = Al, Ga, In) 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, 分别高掺杂 (Al, Ga, In) 相同原子分数 3.125 at% 的条件下, In 掺杂对 ZnO 导电性能最好的结果, 计算结果和实验结果相一致.

关键词: (Al, Ga, In) 高掺 ZnO, 导电性能, 第一性原理

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.62.157102

1 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种新型宽禁带 (3.37 eV) 半导体材料^[1], 在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构, 是一种典型的直接宽禁带半导体材料, 与其他 GaN 等半导体光电子材料相比, 具有显著的特点, 即低介电常量、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), 所以, 在光电领域方面具有广泛的应用前景.

迄今为止, 在实验方面, (Al, Ga, In) 分别单掺杂 ZnO 的导电性能研究比较广泛, Pei 等^[2] 利用温度调控的条件下, 获得了 Al 掺杂对 ZnO 的电阻率最低达到 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的理想结果. Ning 等^[3] 利用温度和压力同时调控的条件下, 获得了 Al 掺杂对 ZnO 的电阻率最低达到 $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的理想结果. Li 等^[4] 以石英玻璃为衬底的条件下, 获得了 Al 掺杂对 ZnO 的电阻率最低达到 $5.14 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、电子浓度达到 $1.97 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、霍尔迁移率达到 $6.14 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的理想结果. Rao 等^[5] 实验研究, 当

Ga 掺杂原子分数为 3 at.% 时, 获得了 Ga 掺杂对 ZnO 的电阻率达到 $6.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的结果. Zhao 等^[6] 实验研究, 当 Ga 掺杂原子分数为 3.6 at.% 时, 获得了 Ga 掺杂对 ZnO 的电阻率达到 $3.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的结果. Lee 等^[7] 实验研究, 当 In 掺杂原子分数为 1 at.% 时, 获得了 In 掺杂对 ZnO 的电阻率达到 $1.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的结果. Ye 等^[8] 实验研究, 当 In 掺杂原子分数为 6 at.% 时, 获得了 In 掺杂对 ZnO 的电阻率达到 $1.08 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的结果.

迄今为止, 在理论计算方面, (Al, Ga, In) 分别单掺杂 ZnO 的导电性能研究也比较广泛, 侯清玉等^[9,10] 用第一性原理计算研究, Al 和 Ga 分别高掺杂不同浓度对 ZnO 导电性能的影响, 结果表明, ZnO 分别高掺杂 Al 和 Ga 的条件下, 掺杂浓度越大, 导电性能越弱, 计算结果与实验结果相一致. 尽管 (Al, Ga, In) 分别单掺杂 ZnO 的导电性能的系列研究在国内外取得了一定进展, 但是, 仍存在着不足. 文献 [11] 用第一性原理系列研究 (Al, Ga, In) 分别单掺杂 ZnO 导电性能的影响, 计算结果表明, 掺杂后在导带底引入了大量由掺杂原子贡献的导电载流子 (Ga: $2.57 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$; Al: $2.58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$;

* 国家自然科学基金 (批准号: 51062012, 51062013, 51261017)、教育部“春晖计划”、内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZZ13099) 和内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010BS0604) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

‡ 通讯作者. E-mail: donghongying@imut.edu.cn

In: $2.53 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), 三者比较后发现, Al 掺杂后 ZnO 的导电性能最好的结论. 该结论欠妥, 实际上, 虽然文献 [11] 的 ZnO 中分别高掺杂相同浓度的 (Al, Ga, In) 原子, 掺杂后 ZnO 均是简并半导体, 但是, 对 ZnO 导电性能的影响, 除了电子浓度外, 电子有效质量对迁移率和电导率均有影响, 而该文疏忽了此点, 所以, 文献 [11] 的结论不足以说明导电性能的优劣. 因此, 为了弄清问题, 我们用第一性原理系列研究了 (Al, Ga, In) 分别高掺杂相同浓度对 ZnO 导电性能的影响, 得出了与实验结果相符合有意义的结果.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

计算所用的理想模型 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6v-4$. 计算分别采用纯单胞 ZnO ($1 \times 1 \times 1$) 模型. 构建替换一个 Zn 原子分别单掺杂 ($TM = \text{Al, Ga, In}$) 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}$ ($2 \times 2 \times 2$) 超胞模型, 掺杂摩尔分数为 6.25 mol%, 对应的原子分数为 3.125 at%, 模型构建如图 1 所示.

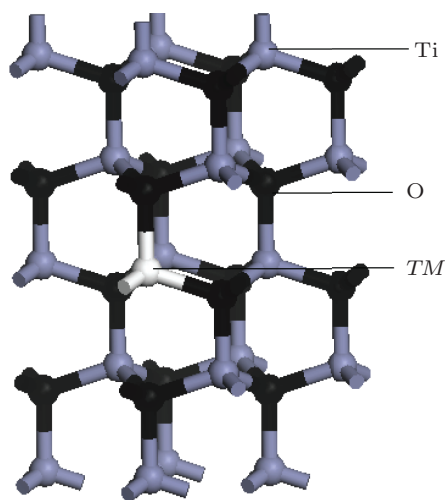


图 1 掺杂后 ZnO 的超胞模型

2.2 计算方法

本文采用密度泛函理论框架下的广义梯度近似 (GGA) 平面波赝势方法 [12], 所选赝势为超软赝势, 用 PBE 泛函描述. 赝势的电子组态分别为 Zn- $3d^{10}4s^2$, Al- $3s^23p^1$, Ga- $3d^{10}4s^23p^1$, In- $4d^{10}5s^25p^1$, O- $2s^22p^4$. 计算几何结构优化, 能量、自

洽场和能带的收敛精度皆设为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$; 作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV/nm , 内应力不大于 0.1 GPa , 公差偏移为 0.0002 nm ; 布里渊区 k 点的选取纯单胞为 $(9 \times 9 \times 6)$ 、掺杂后 $(2 \times 2 \times 2)$ 超胞模型选取为 $(4 \times 4 \times 2)$. 计算采用非自旋极化处理, 能量截断半径设置为 340 eV . 用第一性原理分析研究总态密度分布和总能带分布, 通过作图 OriginPro7.5 软件积分运算可得到电子进入导带的相对电子浓度以及 G 点高对称方向对能量求二阶导数, 得出电子有效质量. 然后用电子浓度和有效质量与迁移率和电导率有机结合, 通过横向类比确认掺杂后 ZnO 导电性能的优劣.

3 计算结果与讨论

3.1 晶体体积和稳定性分析

掺杂前后的 ZnO 进行几何结构优化后的折合体积和总能量见表 1, 从表中看出, Al^{3+} , Ga^{3+} 和 In^{3+} 掺杂后对 ZnO 的晶胞体积的影响不是很大, Al 的离子半径为 0.053 nm , Ga 的离子半径为 0.063 nm , 比 Zn 的离子半径为 0.074 nm 小得多, 当离子半径小的 Al 和 Ga 分别取代离子半径大的 Zn 时, 由量子化学理论知道, 掺杂后晶体体积应该减小. 但是替位掺杂后, 由于 Al 和 Ga 离子分别掺杂产生多余的正电荷之间也有相互排斥作用, In^{3+} 离子半径为 0.080 nm , 比 Zn 离子半径略微大一些, 但是差别不是很大. 因此, 离子半径和正电荷之间相互排斥力两种因素影响下, 三种掺杂后的总效果和掺杂前的体积变化不是很大. 根据量子力学的能量最低原理可知, 与掺杂前相比, Ga^{3+} 掺杂后对 ZnO 的稳定性略微升高; Al^{3+} 和 In^{3+} 掺杂后对 ZnO 的稳定性略微下降, 但是差别不是很大.

表 1 结构优化后 $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}$ ($TM = \text{Al, Ga, In. } x = 0.0625$) 合金的折合晶胞体积和总能量

类型	V/nm^3	E/eV
ZnO	0.0500	-4311.517
$\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$	0.0497	-4104.286
$\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$	0.0501	-4337.375
$\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}$	0.0511	-4275.750

3.2 高掺杂分析

半导体物理中指出, 如果杂质浓度数量级小于 10^{18} cm^{-3} 时, 被认为是轻掺杂, 杂质浓度对迁

移率影响不大, 迁移率认为是常量; 如果杂质浓度的数量级超过或等于 10^{18} cm^{-3} 时, 被认为是高掺杂的半导体, 杂质浓度对迁移率影响很大, 迁移率不是常量. $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}$ 超胞几何结构优化后, 发现三者的体浓度分别约为 $5.45 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $2.50 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.44 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 杂质浓度均是高掺杂. 这在后面的态密度分布以及能带分布中进一步获得验证.

3.3 相对电子浓度分析

计算得出未掺杂以及分别单掺杂 (Al, Ga, In) 原子后的 ZnO 半导体的总态密度图如图 2 至图 5 所示, 在图中能量零点为费米能, VB 表示价带, CB 表示导带.

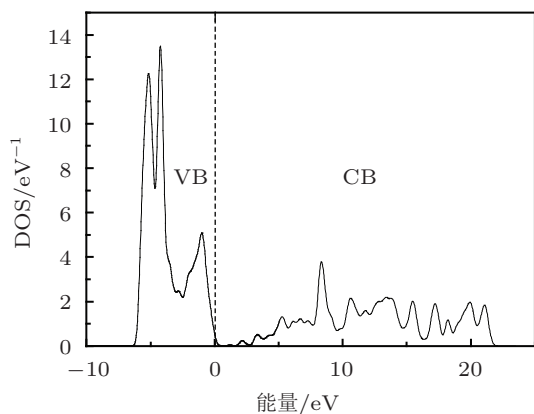


图 2 未掺杂 ZnO 的总态密度分布

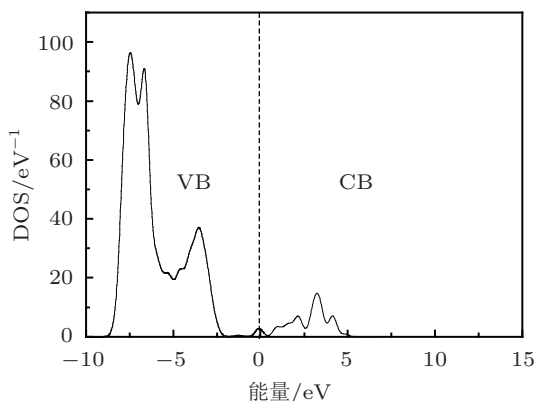


图 3 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的总态密度分布

$\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的总态密度分布从图 3 至图 5 可以看出, 费米能级均不同程度进入了导带, 表明, 掺杂后

ZnO 均为高掺杂的 n 型简并半导体 [13], 这与上述高掺杂分析结果相一致.

根据图 2 可知, 未掺杂 ZnO 的费米能级在价带顶附件, 按一般的定义, 费米能级在禁带的中部附近, 而该 CASTEP 软件定义的费米能级在价带顶部, 即图中零点为费米能级 [13].

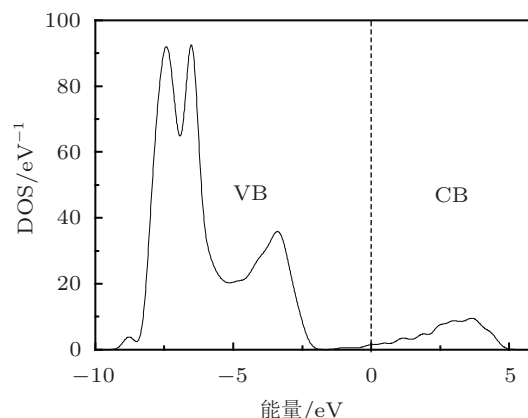


图 4 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的总态密度分布

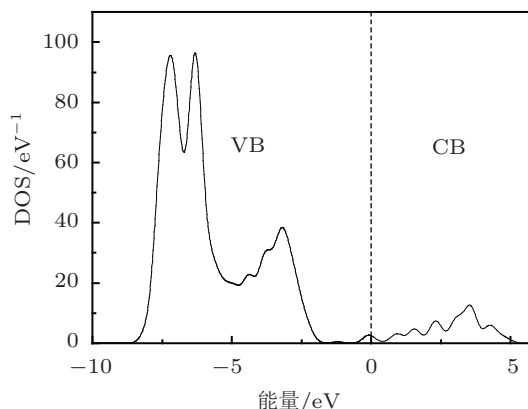


图 5 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的总态密度分布

利用 Origin7.5 软件对电子态密度分布图 3 至图 5 分别进行积分, 积分下限为导带底能量, 积分上限均为 Fermi 能级值, 均为零. 计算得出 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的自由电子浓度分别约为 $2.34 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $2.19 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.44 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 掺杂后自由电子浓度最大为 Al 的, 其次为 In 的, 最低为 Ga 的. 为了证明掺杂后 ZnO 的导电性能的强弱程度, 应求出电导率. (Al, Ga, In) 分别掺杂相同浓度 ZnO 的条件下, 电导率不仅与自由电子浓度有关, 而且, 与电子有效质量有关. 因此, 很有必要求出电子有效质量的大小值. 然后把电子有效质量和电子

浓度的已知数据代入电导率公式中, 最后对电导率的计算结果进行比较, 确认 (Al, Ga, In) 分别掺杂后 ZnO 体系导电性能的优劣.

3.4 电子有效质量和迁移率分析

由于决定电导率的另一个重要参数是电子有效质量, 由于 (Al, Ga, In) 分别掺杂相同浓度 ZnO 的条件下, 有效质量越小, 迁移率越大. 从图 6(a)—(c) 可以看出, 高对称点 G 处最小禁带宽度 $0.76 \text{ eV} > 0.40 \text{ eV} > 0.27 \text{ eV}$, 即, Al 掺杂后的 ZnO 最小禁带宽度最宽, 其次是掺杂 Ga 的, 最窄的是掺杂 In 的. 由于文献 [14, 15] 指出: 最小禁带宽度越窄, 电子有效质量越小, 因此, In 掺杂后 ZnO 的电子有效质量最小, 其次是掺杂 Ga 的, 最大的是 Al 掺杂后 ZnO 的电子有效质量. 这和下面的定量分析结果相符合, 相互验证. 根据有效质量计算方法 [16] 为

$$m_n^* = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2E}{dk^2}, \quad (1)$$

h 为普朗克常数. 利用 7.5Origin 分析软件对 (Al, Ga, In) 掺杂后高对称点 G 处 ZnO 体系的电子有效质量进行计算, 计算结果表明, 与其对应的 (Al, Ga, In) 掺杂后的高对称点 G 处 ZnO 体系中的电子有效质量分别为 $4.87 \times 10^{-30} \text{ kg}$, $3.88 \times 10^{-30} \text{ kg}$ 和 $3.02 \times 10^{-30} \text{ kg}$. 即, Al 掺杂后 ZnO 的电子有效质量最大, 其次是掺杂 Ga 的, In 掺杂后 ZnO 的电子有效质量最小. 这与上述最小禁带宽度分析结果相符合.

由于 (Al, Ga, In) 分别掺杂相同浓度 ZnO 以及环境温度相同的条件下, 根据以下电离杂质散射公式可以看出, 散射概率相同:

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

其中, τ_n 是散射概率, N_i 是杂质掺杂浓度, T 环境温度.

电子迁移率为

$$\mu_n = \frac{q\tau_n}{m_n^*}. \quad (3)$$

根据迁移率公式 (3) 很容易看出, 电子有效质量跟迁移率成反比. 其中, q 是基本电荷量. 所以, In 掺杂后 ZnO 的电子迁移率最大, 其次是掺杂 Ga 的, Al 掺杂后 ZnO 体系的电子迁移率最小, 这一计算结果与实验结果 [17] 相一致.

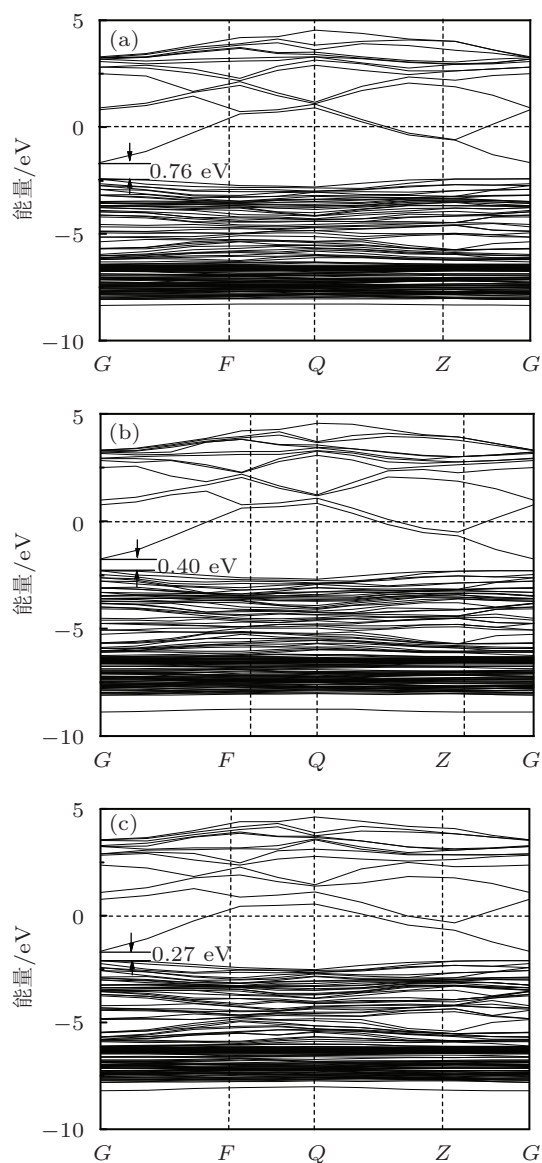


图 6 掺杂后的能带分布 (a) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}$

3.5 电导率分析

根据半导体物理学知道, n 型电子电导率公式为

$$\sigma_n = nq\mu_n, \quad (4)$$

其中, σ_n 是电子电导率, n 是电子浓度. 为讨论方便, 设 Al 掺杂后 ZnO 的电导率为 σ_1 ; Ga 掺杂后 ZnO 的电导率为 σ_2 ; In 掺杂后 ZnO 的电导率为 σ_3 . 把上面的已知数据代入电导率公式, 然后分别进行类比, 计算得出, $\sigma_3/\sigma_1 \approx 1.6815$ 和 $\sigma_3/\sigma_2 \approx 1.3376$. 结果表明, $\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$, 即, 在本文掺杂量 3.125 at% 的条件下, In 掺杂后 ZnO 电导率为最大, 其次是掺杂 Ga 的, Al 掺杂后 ZnO 的电导率最小. 这一计算结

果与实验结果^[17]相一致.

3.6 简并化分析

我们研究的除原胞外,从图 6(a)—(c)中分别发现,三者的费米面都进入了导带.根据半导体物理理论知道^[13]:费米能级与导带能级重合或在导带底之上,就说费米能级进入了导带,说明 n 型掺杂水平很高,以及导带底附近的量子态基本上已被电子所占据.而导带中的电子数目也很多, $f(E) \ll 1$ 的条件也不能满足了.进入导带的电子产生量子效应,满足费米分布,遵循泡利不相容原理.这时不能用波尔兹曼分布函数,而必须用费米分布函数来分析导带中的电子统计分布问题.这种情况称为载流子的简并化.发生载流子简并化的半导体称为简并半导体.因此我们研究的高掺杂 (Al, Ga, In)ZnO 半导体是简并半导体.

4 结论

采用基于密度泛函理论平面波超软赝势方法和广义梯度近似,研究了 (Al, Ga, In) 分别掺杂 ZnO 的体积和稳定性以及导电性能的影响,结果得出如下结论:

1. (Al, Ga, In) 分别掺杂原子分数 3.125 at% 后, Al 掺杂对 ZnO 的体积略微减小; Ga 和 In 掺杂对 ZnO 的体积略微增大,但是差别不是很大. Ga 掺杂后对 ZnO 的稳定性略微升高, Al 和 In 掺杂后对 ZnO 的稳定性略微下降,但是差别不是很大.

2. (Al, Ga, In) 分别掺杂原子分数 3.125 at% 后, In 掺杂对 ZnO 的电导率与 Al 和 Ga 分别掺杂对 ZnO 的电导率进行类比,结果 In 掺杂对 ZnO 的导电性能最优.计算结果和实验结果^[17]相一致.这对筛选设计制备新型高掺杂 ZnO 简并半导体的导电性能功能材料有一定的理论参考价值.

-
- [1] Bae S Y, Na C W, Kang J H, Park J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2526
- [2] Pei Z L, Sun C, Tan M H, Xiao J Q, Guan D H, Huang R F, Wen L S 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3432
- [3] Ning Z Y, Cheng S H, Ge S B, Chao Y, Gang Z Q, Zhang Y X, Liu Z G 1997 *Thin Solid Films.* **307** 50
- [4] Li C, Furuta M, Matsuda T, Hiramatsu T, Furuta H, Hirao T 2009 *Thin Solid Films.* **517** 3265
- [5] Rao T P, Kumar M C S 2010 *J. All. Compd* **506** 788
- [6] Zhao J L, Sun X W, Ryu H, Moon Y B 2011 *Opt. Mater.* **33** 768
- [7] Lee J H, Park B O 2003 *Thin. Solid. Films.* **426** 94
- [8] Ye Z Z, Tang J F 1989 *Appl. Opt.* **28** 2817
- [9] Hou Q Y, Zhao C W, Li J J, Wang G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047104 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 李继军, 王钢 2009 物理学报 **60** 047104]
- [10] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J, Guan Y Q, Lin L, Li J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4156 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 金永军, 关玉琴, 林琳, 李继军 2010 物理学报 **59** 4156]
- [11] Zhang F C, Deng Z H, Yan J F, Yun J N 2005 *Electronic Components & Materials* **24** 4 (in Chinese) [张富春, 邓周虎, 阎军锋, 允江妮, 张志勇 2005 电子元件与材料 **24** 4]
- [12] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [13] Lu E k, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xian: Xian Jiaotong University Press) p73-74 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 1998 半导体物理 (西安: 西安交通大学出版社) 第 73—74 页]
- [14] 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]
- [15] Zhang J K, Deng S H, Jin H, Liu R L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5371 (in Chinese) [张金奎, 邓胜华, 金慧, 刘悦林 2007 物理学报 **56** 5371]
- [16] Huang K, Han R Q 2002 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p332 (in Chinese) [黄昆原著, 韩汝琦改编 2002 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 331 页]
- [17] Bjöyn L, Christoph F, Jörg N 2010 *Phys. Rev. B* **81** 224109
- [18] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, Fernandes F B, Vilarinho P, Martins R 2002 *Vacuum* **64** 281

Simulation and calculation of conducting property of $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}$ ($\text{TM} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)*

Hou Qing-Yu^{1)†} Dong Hong-Ying^{2)‡} Ma Wen³⁾ Zhao Chun-Wang¹⁾

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

2) (School of chemistry Engineering, Hohhot 010051, China)

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

(Received 29 January 2013; revised manuscript received 19 April 2013)

Abstract

Based on the density functional theory (DFT), using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method, the models for the unit cell of pure ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}$ ($\text{TM} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) supercells at the same doping concentration were constructed, and the geometry optimization, total density of states, band structures for all models were carried out. The calculation results show that, In-doped ZnO has the best conductivity at the same doping concentration of 3.125 at% of (Al, Ga, In) high doped in ZnO, the calculation results agree with the experimental results.

Keywords: (Al, Ga, In) high doped ZnO, conductivity, first-principles

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.62.157102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51062012, 51062013, 51261017), the Ministry of Education "Spring sunshine" plan funding, the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099), and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2010BS0604).

† Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: donghongying@imut.edu.cn