

# (Al, Ga, In)和2N择优位向重共掺对ZnO导电性能影响的研究\*

侯清玉<sup>†</sup> 刘全龙<sup>‡</sup> 赵春旺 赵二俊

(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

(2013年10月29日收到; 2013年11月30日收到修改稿)

目前, 虽然  $Zn_{1-x}TM_xO_{1-y}N_y$  ( $TM = Al, Ga, In$ )<sub>p</sub> 型掺杂的理论计算研究已有报道, 但是, 掺杂均是随机的, 没有考虑 ZnO 的非对称性进行择优位向掺杂. 因此, 本研究采用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  $TM:N=1:2$  比例择优位向共掺, 共设六种不同的  $Zn_{1-x}TM_xO_{1-y}N_y$  ( $TM = Al, Ga, In, x = 0.03125, y = 0.0625$ ) 超胞模型, 并分别进行几何结构优化、态密度分布和能带结构分布的计算. 结果表明, 重掺杂条件下, 择优位向共掺后, 同类择优位向共掺的体系中,  $TM-N$  沿  $c$  轴方向成键体系的电导率大于垂直于  $c$  轴方向成键体系的电导率. 不同类  $TM-N$  沿  $c$  轴方向成键共掺的体系中, In-N 沿  $c$  轴方向成键共掺时 ZnO 的电导率最强, 电离能最小, Bohr 半径最大, In-N 沿  $c$  轴方向成键共掺对 ZnO p 型导电更有利. 因此,  $TM:N=1:2$  比例择优位向共掺, 对设计和制备导电性能更强的 ZnO 功能材料具有一定的理论指导作用.

**关键词:** (Al, Ga, In) 和 2N 重共掺 ZnO, 择优位向, 导电性能, 第一性原理

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.057101

## 1 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种直接宽禁带 (3.37 eV) 半导体材料<sup>[1]</sup>, 在室温条件下具有稳定的六方纤锌矿结构. 与其他 GaN 等半导体光电子材料相比, 具有显著的特点: 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), 并且具有无毒、原料丰富、价格低廉等特点, 所以, 在光电领域具有广泛的应用前景.

迄今为止, 在实验方面, (Al, Ga, In) 和 N 分别共掺对 ZnO 导电性能影响的研究比较广泛, Bhuvana 等<sup>[2]</sup> 采用 RF 溅射法, Al 单掺和 (AlN) 共掺对 ZnO 薄膜导电性能进行比较研究, 结果表明, Al 单掺时, ZnO 薄膜表现为 n 型半导体. 而 (AlN) 共掺 ZnO 薄膜的摩尔分数分别为 0.005 和 0.01 时, 掺杂体系表现为 p 型半导体. Zhang 等<sup>[3]</sup> 采用超声

喷雾热分解技术 (USP), 研究了 N-Al 共掺对 ZnO p 型薄膜结构和电学性能的影响, 结果表明, 未掺杂 ZnO 薄膜具有 (002) 面的择优取向, 而 ZnO 与 N 和 Al 共掺后, 薄膜具有较高的 (101) 晶面取向, N-Al 共掺 ZnO 薄膜在最佳条件下显示 p 型导电特性. Lu 等<sup>[4]</sup> 采用直流反应磁控溅射法研究了 Al-N 共掺对 ZnO p 型光电性能的影响, 结果在室温和玻璃衬底的条件下, 获得了掺杂体系 p 型导电性能强和透光性能好的功能材料. 许莹等<sup>[5]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了 Al-N 共掺 ZnO 薄膜及其导电性能研究, 结果发现, 当 Al-N 共掺的摩尔分数在 0.01—0.1 时, 且掺杂量较大, 掺杂体系就表现为 p 型半导体. 吕建国等<sup>[6]</sup> 采用直流反应磁控溅射法对 Al-N 共掺 ZnO p 型导电特性进行研究, 结果表明, 当 N-Al 共掺 ZnO 中, Al 掺杂质量百分比达到 1.5 wt% 的条件下, N-Al 共掺 ZnO 仍表现为 p 型半导体. Ye

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61366008, 51261017)、教育部“春晖计划”和内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZ-Z13099) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

<sup>‡</sup> 通讯作者. E-mail: liu97080021@sohu.com

等<sup>[7]</sup>采用直流反应磁控溅射法对Al-N共掺ZnO光电性能的影响进行了研究,结果表明,在不同比例氧分压的条件下,当氧分压取60%时,掺杂体系具有p型导电特性,电阻为157  $\Omega$ ,可见光透射率达到90%. Joseph等<sup>[8]</sup>采用脉冲激光沉积法研究N-Ga共掺ZnO p型导电性能的影响,结果表明,在室温条件下,当N-Ga共掺比例2:1, Ga掺杂质量百分比达到5 wt%时,仍能表现p型半导体. Komatsu等<sup>[9]</sup>采用光谱测定法研究了对N-Ga共掺ZnO p型导电性能的影响,结果表明,在适量控制共掺浓度和退火的条件下,能获得掺杂体系为p型半导体. Kumar等<sup>[10]</sup>研究了外延生长法对Ga-N共掺ZnO p型半导体的影响,结果表明,当温度为550  $^{\circ}\text{C}$ 时,掺杂体系电阻率最低,达到38  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Zhao等<sup>[11]</sup>采用超声波均匀沉淀法,研究了在Si基板上沉淀对In-N共掺ZnO p型导电性能的影响,结果表明,当Zn:N:In掺杂比例为1:3:0.05时,掺杂体系仍表现为p型半导体. Bian等<sup>[12]</sup>采用超声波高温分解沉淀法研究了未掺杂和In-N共掺ZnO对导电性能的影响,结果表明,与未掺杂ZnO导电性能相比,In-N共掺对ZnO表现为p型半导体,同时,电导率明显提高. Chen等<sup>[13]</sup>采用直流反应磁控溅射法研究In-N共掺ZnO导电性能的影响,结果表明,在Si衬底上溅射,掺杂体系表现为p型半导体,并且,掺杂体系导电性能最理想. Yuan等<sup>[14]</sup>研究了离子束增强沉积物的方法对In-N共掺ZnO的结构和光电性能的影响,结果表明,当退火温度达到500  $^{\circ}\text{C}$ 时,p型掺杂体系的电阻率最小.

在理论计算上,研究(Al, Ga, In)和N分别共掺ZnO对导电性能的影响也比较广泛. Yamamoto等<sup>[15]</sup>采用第一性原理研究将活性施主和受主共掺入ZnO中,实现了ZnO p型导电. 研究表明,ZnO中施主元素(如Al, Ga, In)的掺入会降低Madelung能量,而受主元素(如N)的掺入会导致Madelung能量升高;而当施主与受主共同掺入ZnO中,体系的Madelung能量也会降低. 其中Ga-N共掺体系的Madelung能量最低,因此,Ga是最佳选择. Wang等<sup>[16]</sup>基于第一性原理计算也进行了研究,认为ZnO能否实现有效的p型掺杂,关键在于能否构建一个稳定合理的局部化学键合环境. Wang等认为III族元素(Al, Ga, In)和N以1:3或1:4的比例掺入ZnO中,形成复合体结构,体系会更加稳定,他们称之为团簇掺杂. Wang等通过理论分析还发现在III族元素和N的共掺方法中,Al

是最好的选择,这与Yamamoto等的观点是不一致的. 虽然文献<sup>[15, 16]</sup>采用第一性原理研究了不同比例共掺(Al, Ga, In)和N对ZnO的影响,但是,(Al, Ga, In)和N均是随机共掺在ZnO中,况且导电性能的研究还不足. 因此,本研究根据参考文献<sup>[6, 8, 11]</sup>提供的最大实验掺杂量,在重掺杂时将掺杂量控制在现有的实验值<sup>[6,8,11]</sup>范围内,采用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,利用ZnO的非对称性,即单极性,分别研究了(Al, Ga, In)和2N择优位向重共掺对ZnO导电性能的影响,计算结果与文献<sup>[15, 16]</sup>的观点均不一致,而在(Al, Ga, In)和2N择优位向重共掺对ZnO导电性能的影响中,In-2N共掺是最佳选择. 因此,分别择优位向(Al, Ga, In)和2N重共掺对ZnO导电性能影响的研究结果,对设计和制备导电性能强的ZnO半导体材料具有一定的理论指导作用.

## 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. 计算采用未掺杂单胞ZnO( $1\times 1\times 1$ )模型,分别构建六种择优位向 $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ ( $\text{TM}=\text{Al, Ga, In}$ )( $2\times 2\times 4$ )超胞模型,一个TM替换一个Zn原子和2N替换2O原子, TM摩尔分数为0.03125, N的摩尔分数为0.0625,共掺比例为 $\text{TM}:\text{N}=1:2$ . 为了不超过实验值<sup>[6,8,11]</sup>,为了计算结果与实验值相比较,给出TM的掺杂质量百分比分别约为1.05 wt%, 2.66 wt%和4.28 wt%. TM-N掺杂沿c轴取向成键,另一个N则位于与含有TM-N层相邻一层中TM次近邻的位置,这样形成三种模型;其次, TM-N原子沿垂直于c轴取向成键,另一个N则位于与含有TM-N对的层相邻一层中的TM的次近邻位置,由于ZnO的非对称性又形成新的三种模型,一共掺杂体系为六种模型. 为讨论方便,分类这六种共掺模型时,只提TM-N成键方向,另一个N掺杂占位则忽略. 由于ZnO的非对称性,研究后发现六种掺杂方式对ZnO的电子结构影响很大,而同类共掺体系的晶格常数和总能量保持不变,所以后面分析共掺体系的晶格常数、稳定性以及电离杂质浓度时只研究三种不同类共掺体系

## 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<sup>[17]</sup>,用PBE泛函描述,所选赝势为超软赝势,用于构建赝势的电子组态分别为Zn3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>, Al3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, Ga3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>, In4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>, O2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, N2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>,不固定任何参数下进行几何优化计算;能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为1.0×10<sup>-5</sup> 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0.05GPa,公差偏移为0.0001 nm;布里渊区k点的选取4×4×2,计算为非自旋极化处理,能量截断半径为340 eV.用第一性原理首先对所有模型进行几何优化计算,在此基础上计算态密度分布和能带结构分布,结合OriginPro7.5作图软件计算得出相对空穴浓度、空穴有效质量、空穴迁移率和空穴电导率,最后分析电离能和Bohr半径,确认六种掺杂方式对ZnO的导电性能的优劣.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 晶格常数和稳定性分析

掺杂前后几何结构优化的四种体系的折合晶胞参数和总能量见表1.从表1中看出,未掺杂ZnO单胞的晶格常数与实验结果相符合<sup>[18]</sup>,说明本文选取的参数设置是合理的.计算中Al<sup>3+</sup>和2N<sup>3-</sup>离子、Ga<sup>3+</sup>和2N<sup>3-</sup>离子和In<sup>3+</sup>和2N<sup>3-</sup>分别取代Zn<sup>2+</sup>和2O<sup>2-</sup>离子建立三种模型,前两种掺入后的折合晶胞体积均减小.依据量子化学理论,虽然Al<sup>3+</sup>的离子半径为0.053 nm, Ga<sup>3+</sup>的离子半径为0.063 nm,均比Zn的离子半径0.074 nm小,但是N<sup>3-</sup>离子的半径0.146 nm较O<sup>2-</sup>离子半径0.140 nm大,因此,前两种共掺体系虽然均体积减小,但差别不是很大.后一种掺入后的晶胞体积变

大,是由于除了N<sup>3-</sup>离子的半径较O<sup>2-</sup>离子半径大以外, In<sup>3+</sup>离子半径0.080 nm较Zn<sup>2+</sup>离子的半径0.074 nm大的原因.因此,离子半径大的元素替换离子半径小的元素必然引起晶格体积增大,这与实验结果相符合<sup>[19]</sup>.计算结果表明, Al-N成键和Ga-N成键两种共掺体系的体积减小;而In-N成键共掺体系的体积增大.

从表1中看出,与未掺杂ZnO相比,三种共掺体系的能量均升高、稳定性均下降.

### 3.2 重掺杂电离杂质浓度分析

根据文献<sup>[20]</sup>报道, ZnO半导体莫特(Mott)相变(掺杂体系半金属化,即重掺杂简并化)的临界浓度由下式来判断:

$$a_H n_c^{1/3} = 0.2, \quad (1)$$

其中,  $a_H$ 是波尔半径,值为2.03 nm<sup>[22]</sup>,  $n_c$ 是莫特(Mott)相变掺杂浓度.把已知数代入(1)式中,结果得出 $n_c=9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .本文设电离杂质浓度为 $N_i(i = 1, 2, 3)$ ,择优位向掺杂后,Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>超胞、Zn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>超胞和Zn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>( $x = 0.03125, y = 0.0625$ )超胞的体浓度 $N_1, N_2, N_3$ 分别约为 $3.79 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}, 3.78 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.73 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,电离杂质浓度均超过ZnO半导体莫特(Mott)相变的临界浓度,即掺杂体系满足重掺杂简并化(半金属化)的条件.这在后面的态密度分布和能带结构分布中进一步获得验证.即掺杂体系均是重掺杂的p型简并半导体的特征.

### 3.3 相对自由空穴浓度分析

计算得出七种掺杂前后ZnO总态密度分布,如图1(a)—(g)所示.在图中能量零点为费米能,以下类同.VB表示价带,CB表示导带.

表1 Zn<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>O<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>( $x = 0.03125, y = 0.0625$ )结构优化后的折合晶胞参数和总能量

类型	a, b, c/nm		V/nm <sup>3</sup>	E/eV
	本文工作	文献	本文工作	本文工作
ZnO	a = 0.3298, c = 0.5318	a = 0.3250 <sup>[17]</sup> , c = 0.5205 <sup>[17]</sup>	0.0500	-4311
Zn <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>1-y</sub> N <sub>y</sub>	a = 0.3279, c = 0.5313		0.0494	-4170
Zn <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> O <sub>1-y</sub> N <sub>y</sub>	a = 0.3293, c = 0.5320		0.0496	-4295
Zn <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> O <sub>1-y</sub> N <sub>y</sub>	a = 0.3279, c = 0.5336		0.0502	-4264

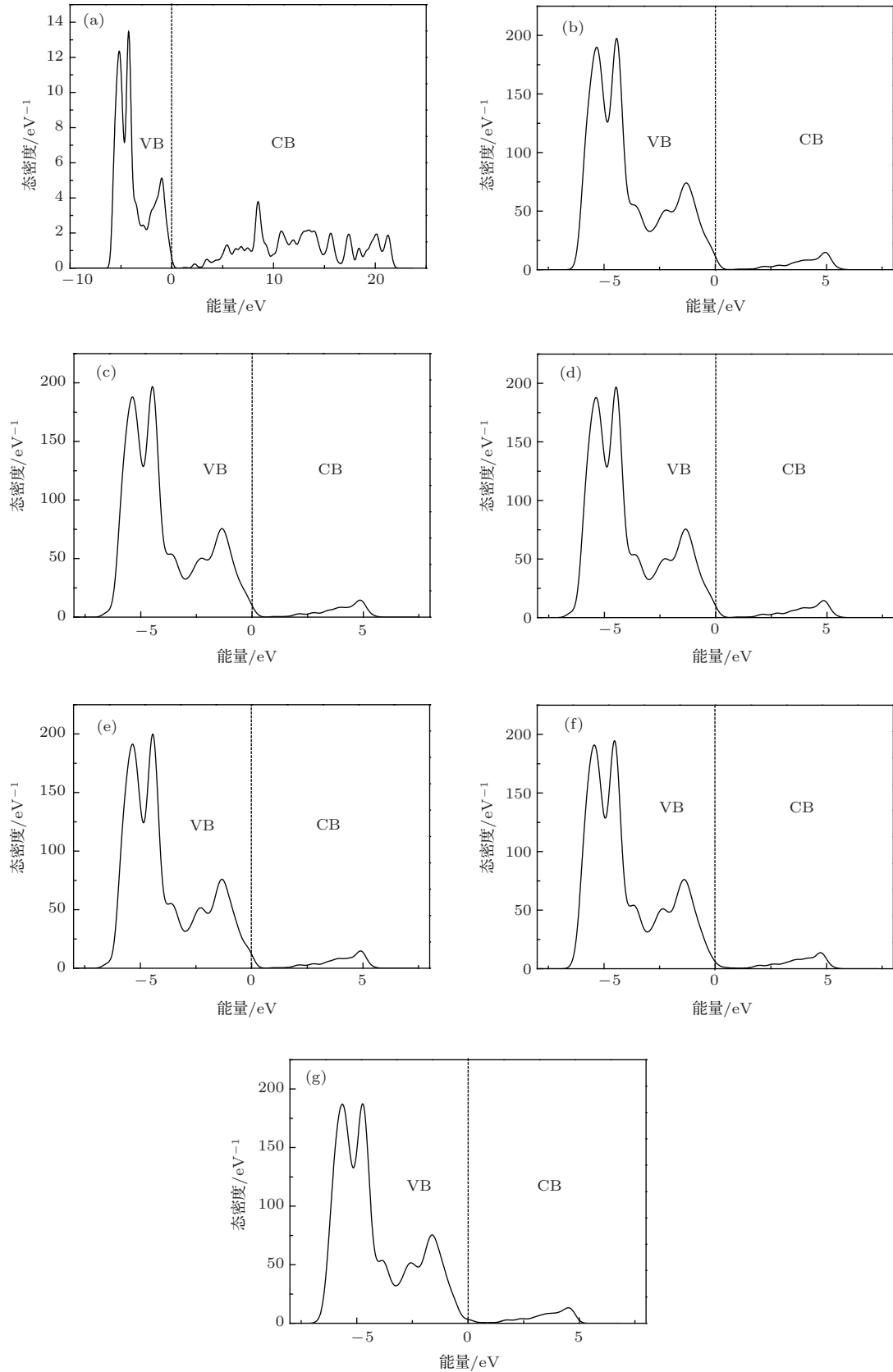


图1  $Zn_{1-x}TM_xO_{1-y}N_y$  总态密度分布 (a) ZnO; (b) Al-N 成键垂直  $c$  轴方向体系; (c) Al-N 成键平行  $c$  轴方向体系; (d) Ga-N 成键垂直  $c$  轴方向体系; (e) Ga-N 成键平行  $c$  轴方向体系; (f) In-N 成键垂直  $c$  轴方向体系; (g) In-N 成键平行  $c$  轴方向体系

从图 1(a) 中看出, 未掺杂单胞 ZnO 费米能级在价带顶附近, 按一般的定义, 费米能级在带隙的中部附近, 而 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 [20].

根据图 1(b)–(g) 发现, 费米能级进入了价带, 表明所有掺杂体系是重掺杂的 p 型简并半导体 (当杂质浓度超过一定数量后, 载流子开始简并化的现象称为重掺杂, 这种半导体即称为简并半导体 [22]). 以往理论与实验表明 [7], 当掺杂浓度大于  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  数量级时, 载流子冻析效应 (载流子被冻析在杂质能级上, 对导电没有贡献, 这种现象称为载流子冻析效应 [22]) 不再明显, 杂质的电离能为零, 电离率迅速上升到 1. 这是因为杂质能带与价带相连, 形成了新的简并能带, 使能带的状态密度发生了变化, 简并能带的尾部伸入到带隙中, 称为带尾. 导致带隙变窄, 所以重掺杂时, 带隙宽度变窄了, 产生带隙变窄效应 [22], 这种现象我们称为重掺杂 p 型简并半导体. 与前面的重掺杂分析结果相符合.

为了求出相对空穴浓度, 根据图 1(b)–(g) 的价带内占据空穴的部分态密度用作图 OriginPro7.5 软件积分运算可得到空穴进入价带的相对空穴浓度, 计算结果如表 2 所示. 由于 ZnO 的非对称性, 表 2 的计算结果显示, 同类不同位向共掺的体系中, *TM-N* 成键沿 *c* 轴方向大于垂直于 *c* 轴方向共掺体系的相对自由空穴浓度. 说明前者更有利于导电性能的提高.

表 2 不同掺杂方式和不同掺杂体系的相对自由空穴浓度

模型	成键的方向	$p_i/\text{cm}^3$
$\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$	Al-N ( $\perp c$ )	$1.89 \times 10^{21}$
	Al-N ( $\parallel c$ )	$2.53 \times 10^{21}$
$\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$	Ga-N ( $\perp c$ )	$2.17 \times 10^{21}$
	Ga-N ( $\parallel c$ )	$2.44 \times 10^{21}$
$\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$	In-O ( $\perp c$ )	$2.24 \times 10^{21}$
	In-O ( $\parallel c$ )	$2.95 \times 10^{21}$

### 3.4 有效质量分析

计算得出七种掺杂前后 ZnO 的能带结构分布, 如图 2(a)–(g) 所示. 由图 2(a) 看出, 未掺杂单胞 ZnO 的最小带隙约为  $E_g = 0.745 \text{ eV}$ , 与文献 [23] 的计算结果相符合, 比实验值 3.37 eV 低得多, 这是广义梯度近似都存在  $E_g$  计算值偏低的一个普遍性问题. 由于计算中过高地估计了 Zn3d 的能量, 造成 Zn3d 和 O2p 相互作用的增大, 结果使其价带带宽增大, 带隙偏低 [24]. 但是本文比较相对物理量的

大小, 因此, 计算带来的误差并不影响计算结果的讨论.

根据图 2(b)–(g) 能带结构分布看出, 费米能级进入价带掺杂体系均是重掺杂的 p 型化的简并半导体, 这与上述重掺杂分析和态密度分析结果相符合. 为了求出掺杂后体系的相对空穴有效质量, 由图 2(b)–(g) 分别单独输出价带最顶部的那一条能级, 用作图软件 OriginPro7.5 沿 *G* 方向求该曲线的二阶导数, 把已知数据和普朗克常数代入空穴有效质量公式  $m_h^* = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left( \frac{d^2 E}{d\kappa^2} \right)^{-1}$  中, 得出不同掺杂体系的空穴有效质量如表 3 所示, 空穴有效质量的计算结果与文献 [25] 报道的结果相符合. 由于 ZnO 的非对称性, 从表 3 的计算结果中看出, 同类不同位向共掺的体系中, *TM-N* 成键沿 *c* 轴方向小于垂直于 *c* 轴方向共掺体系的有效空穴质量. 说明前者更有利于导电性能的提高.

表 3 不同掺杂方式和不同掺杂体系的空穴有效质量

模型	成键的方向	$m_h^*/\text{kg}$
$\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$	Al-N ( $\perp c$ )	$3.23 \times 10^{-30}$
	Al-N ( $\parallel c$ )	$2.57 \times 10^{-30}$
$\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$	Ga-N ( $\perp c$ )	$2.49 \times 10^{-30}$
	Ga-N ( $\parallel c$ )	$2.26 \times 10^{-30}$
$\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$	In-O ( $\perp c$ )	$1.35 \times 10^{-30}$
	In-O ( $\parallel c$ )	$1.00 \times 10^{-30}$

### 3.5 迁移率分析

由于第一性原理研究半导体的散射以电离杂质散射为主, 因此, 电离杂质散射的影响与掺杂浓度有关. 设电离掺杂浓度为  $N_i$ , 电离杂质对载流子的散射概率为  $P_i$ , 温度为  $T$ , 三者的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}. \quad (2)$$

由于平均自由时间  $\tau$  和散射概率成反比关系, 则

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

根据空穴迁移率公式为

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_h^*}, \quad (4)$$

其中,  $q$  是基本电荷, 显然, 同类不同位向共掺的条件下, 由于环境温度相同, 因此, 空穴迁移率与空穴有效质量成反比. 根据表 3 的计算结果看出, 同类不同位向共掺体系中, *TM-N* 成键沿 *c* 轴方向共掺体系的空穴迁移率大于 *TM-N* 成键垂直于 *c* 轴方向共掺体系的空穴迁移率.

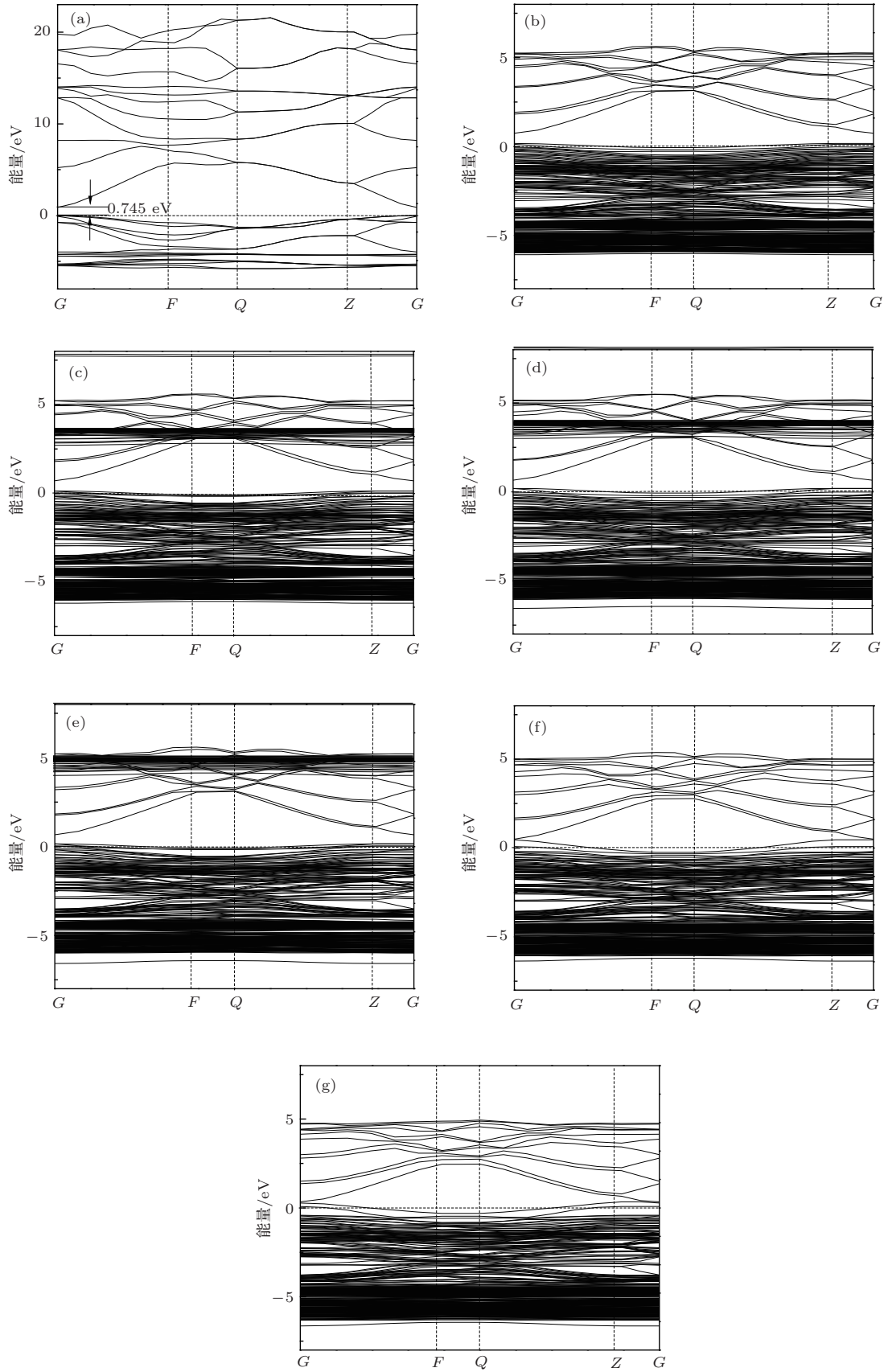


图2  $Zn_{1-x}TM_xO_{1-y}N_y$  能带结构分布 (a) ZnO; (b) Al-N 成键垂直  $c$  轴方向体系; (c) Al-N 成键平行  $c$  轴方向体系; (d) Ga-N 成键垂直  $c$  轴方向体系; (e) Ga-N 成键平行  $c$  轴方向体系; (f) In-N 成键垂直  $c$  轴方向体系; (g) In-N 成键平行  $c$  轴方向体系

### 3.6 电导率分析

根据半导体理论, 空穴电导率公式为

$$\sigma_i = p_i q^2 \tau_i / m_h^*, \quad (5)$$

其中,  $p_i$  是进入价带的相对空穴浓度,  $m_h^*$  是空穴有效质量. 把已知表 2 和表 3 中同类不同位向共掺的相对空穴浓度, 空穴有效质量代入 (5) 式中 (其中散射概率相同). 沿  $c$  轴方向和垂直于  $c$  轴方向 Al-N 成键共掺体系的电导率分别设为  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$ ; 沿  $c$  轴方向和垂直于  $c$  轴方向 Ga-N 成键共掺体系的电导率分别设为  $\sigma_3$  和  $\sigma_4$ ; 沿  $c$  轴方向和垂直于  $c$  轴方向 In-N 成键共掺体系的电导率分别设为  $\sigma_5$  和  $\sigma_6$ . 则  $\sigma_2/\sigma_1 \approx 1.68$ ,  $\sigma_4/\sigma_3 \approx 1.24$ ,  $\sigma_6/\sigma_5 \approx 1.78$ . 计算结果表明, 同类不同位向共掺的体系中, 沿  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键体系的电导率大于垂直于  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键体系的电导率. 不同类不同位向共掺体系中, 三种沿  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键共掺体系的电导率的相对比值分别为  $\sigma_6/\sigma_2 \approx 3.00$ ,  $\sigma_6/\sigma_4 \approx 2.73$  (其中散射概率不相同). 计算结果表明, 不同类沿  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键共掺体系的电导率中, 沿  $c$  轴方向 In-N 成键共掺体系的电导率最大, 说明导电性能最理想.

### 3.7 电离能和 Bohr 半径分析

由于同类不同位向共掺的  $Zn_{1-x}TM_xO_{1-y}N_y$  ( $TM = Al, Ga, In$ ) 体系中, 沿  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键体系的电导率大于垂直于  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键体系的电导率. 因此, 分析掺杂体系电离能对导电性能影响的优劣时, 只研究沿  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键的三种共掺体系. 根据文献 [25] 可知电子电离能和 Bohr 半径的表达式为

$$E_i = \frac{m_h^* E_o}{m_o \epsilon_r^2}, \quad (6)$$

$$a = \frac{\epsilon_r m_o a_o}{m_h^*}, \quad (7)$$

其中,  $m_o$  是自由电子的质量,  $E_o$  是类氢原子基态电子的电离能为 13.6 eV,  $\epsilon_r$  是 ZnO 的相对介电常数为 8.66<sup>[26,27]</sup>. 从 (6) 和 (7) 式看出, 由于其他参数是常数, 电离能与空穴有效质量成正比, Bohr 半径与空穴有效质量成反比. 空穴有效质量越小, 电离能越小, Bohr 半径越大, 形成 ZnO 的 p 型导电越容易. 从表 3 中看出, 沿  $c$  轴方向  $TM$ -N 成键共掺体系中, 三种空穴的有效质量相比较, 沿  $c$  轴方向 In-N 成键体系的空穴有效质量最小, 电离能最小,

Bohr 半径最大, 这样受主的能级带非常宽, 电子局域在非常宽的范围内很容易跃迁到导带. 这从能带结构分布图 2(b)—(g) 相对比较可以发现, 图 2(g) 价带相对较宽, 同样表明, 沿  $c$  轴方向 In-N 成键的共掺体系更有利于获得 ZnO 的 p 型导电.

## 4 结 论

本文采用第一性原理研究了 (Al, Ga, In) 和 2N 择优位向重共掺对 ZnO 导电性能的影响. 归纳得出如下结论:

1. 与未掺杂 ZnO 相比, 掺杂体系的能量均升高、稳定性均下降. Al-N 成键和 Ga-N 成键两种共掺体系的体积减小; 而 In-N 成键共掺体系的体积增大.

2. 同类不同位向共掺的体系中,  $TM$ -N 沿  $c$  轴方向成键的电导率大于垂直于  $c$  轴方向成键的电导率.

3. 不同类不同位向共掺的体系中,  $TM$ -N 沿  $c$  轴方向成键, In-N 成键共掺体系的电导率最大.

4.  $TM$ -N 沿  $c$  轴方向成键, 不同类不同位向共掺的体系中, In-N 成键的共掺体系电离能最小, Bohr 半径最大, 更有利于获得 ZnO 的 p 型半导体. 这对采用分别择优位向 (Al, Ga, In) 和 2N 重共掺方法设计和制备 ZnO 导电性能材料有一定的理论指导作用.

## 参考文献

- [1] Bae S Y, Na C W, Kang J H, Park J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2526
- [2] Bhuvana K P, Elanchezhyan J, Gopalakrishnan N, Balasubramanian T 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 2026
- [3] Zhang C Y, Li X M, Bian J M, Yu W D, Gao X D 2004 *Solid State Commun* **132** 75
- [4] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, Zeng Y J, Zhao B H, Zhu L P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3134
- [5] Xu Y, Wang J, Dou Y B 2010 *J. Mater. Eng.* (11) 11 (in Chinese) [许莹, 王娟, 窦玉博 2010 材料工程 (11) 11]
- [6] Lv J G, Ye Z Z, Zhu G F, Zeng Y J, Zhao B H, Zhu L P 2005 *Journal of Semiconductors* **26** 730 (in Chinese) [吕建国, 叶志镇, 诸葛飞, 曾显嘉, 赵炳辉, 朱丽萍 2005 半导体学报 **26** 730]
- [7] Ye Z Z, Qian Q, Yuan G D, Zhao B H, Ma D W 2005 *J. Cryst. Growth* **274** 178
- [8] Joseph M, Tabata H, Kawai T 1999 *Jpn. App. Phys.* **38** L 1205
- [9] Komatsu M, Ohashi N, Sakaguchi I, Hishita S, Haneda H 2002 *Appl. Surf. Sci.* **189** 349

- [10] Kumar M, Kim T H, Kim S S, Lee B T 2006 *App. Phys. Lett.* **89** 112103
- [11] Zhao J L, Li X M, Krtschil A, Krost A, Yu W D, Zhang Y W, Gu Y F, Gao X D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 062118
- [12] Bian J M, Li X M, Chen L D, Yao Q 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 256
- [13] Chen L L, Lu J G, Ye Z Z, Lin Y M, Zhao B H, Ye Y M, Li J S, Zhu L P 2005 *App. Phys. Lett.* **87** 252106
- [14] Yuan N Y, Fan L N, Li J H, Wang X Q 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4990
- [15] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [16] Wang L G, Zunger A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **25** 256401
- [17] 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
- [18] Mapa M, Sivaranjani K, Bhange D S, Saha B, Chakraborty P, Viswanath A K, Gopinath C S 2010 *Chem. Mater.* **22** 565
- [19] Mapa M, Sivaranjani K, Bhange D S, Saha B, Chakraborty P, Viswanath A K, Gopinath C S 2010 *Chem. Mater.* **22** 565
- [20] Roth A P, Webb J B, Williams D F 1981 *Solid State Commun.* **39** 1269
- [21] Lu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi an: Xi an Jiao tong University Press) p77–79 (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 77—79 页]
- [22] Pires R G, Dickstein R M, Titcomb S L 1990 *Cryogenics* **30** 1064
- [23] Ye Z Z, Lv J G, Zhang Y Z, He H P 2009 *Zinc oxide doped semiconductor material technology and application* (Zhejiang: Zhejiang University Press) p6 (in Chinese) [叶志镇, 吕建国, 张银珠, 何海平 2009 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用 (浙江: 浙江大学出版社) 第 6 页]
- [24] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828
- [25] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *J. phys. Rev. B* **73** 245212
- [26] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [27] Zhou C, Kang J 2004 *13th Proceedings of the International Conference on Semiconducting and Insulating Materials*, Beijing China, September 20–25, 2004 pp81–84
- [28] Pearton S J, Norton D P, Ip K, Heo Y W, Steiner T 2004 *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** 932
- [29] Li P, Deng S H, Zhang L, Yu J Y, Liu G H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117102



# Impact of (Al, Ga, In) and 2N preferred orientation heavy co-doping on conducting property of ZnO\*

Hou Qing-Yu<sup>†</sup> Liu Quan-Long<sup>‡</sup> Zhao Chun-Wang Zhao Er-Jun

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

( Received 29 October 2013; revised manuscript received 30 November 2013 )

## Abstract

At present, although there is some studies about the theoretical calculation studies of  $Zn_{1-x}TM_xO_{1-y}N_y$  ( $TM = Al, Ga, In$ ) p-type doped have been reported. But, they are random doping and without considering the asymmetry of ZnO preferred orientation to doping. Therefore, Six different supercell models  $Zn_{1-x}TM_xO_{1-y}N_y$  ( $TM = Al, Ga, In. x = 0.0625, y = 0.125$ ) which proportion is  $TM:N = 1:2$  and preferred orientation to co-doped have been constructed based on the first-principles plane wave ultra-soft pseudo potential method of density function theory, in this study. Then calculate the geometric optimization, State density distribution and Band structure distribution for all models, respectively. Results indicate that with the condition of heavily doped and preferred orientation to co-doped, in the same kind of preferred orientation co-doping systems, the electrical conductivity of the system which  $TM-N$  bond along the c-axis direction is greater than it perpendicular to the c-axis. In the different kinds co-doping ZnO systems which  $TM-N$  bond along the c-axis direction, The co-doping systems of In-N bond along the c-axis direction has the strongest conductivity and the lowest ionization energy and the largest Bohr radius. It is more favorable for electrical conductivity of p-type ZnO. This study can be a theoretical guidance for improve the electrical conductivity of which design and preparation  $TM:N=1:2$  ratio preferred orientation co-doping ZnO systems.

**Keywords:** (Al, Ga, In) and 2N heavy co-doped ZnO, preferred orientation, electrical conductivity, first-principles

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.057101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017), the Ministry of Education "Spring Sunshine" Plan Funding, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region (Grant No. NJZZ13099).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [by0501119@126.com](mailto:by0501119@126.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [liu97080021@sohu.com](mailto:liu97080021@sohu.com)