

Ga掺杂对纤锌矿 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) 电子结构和光学能隙的影响*郑树文[†] 范广涵 张涛 皮辉 徐开放

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广州 510631)

(2013年11月27日收到; 2014年1月14日收到修改稿)

利用密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 对纤锌矿 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) 合金和Ga掺杂 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ 的结构参数、能带、电子态密度和光学能隙进行计算和分析. 结果表明: $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺入Ga容易实现并且结构更稳定. $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金掺Ga能获得很好的n型材料改性, 能隙由导带底Ga 4s态和价带顶O 2p态决定. 由于Burstein-Moss移动和多体效应, Ga掺杂后的 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ 光学能隙变大, 这与实验结果相一致. $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺Ga材料可作透明导电薄膜应用到紫外和深紫外光电子器件中.

关键词: 密度泛函理论, 光学能隙, Ga掺杂, $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$

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

DOI: 10.7498/aps.63.087101

1 引言

ZnO是一种新型的II-VI族宽禁带 ($E_g = 3.37$ eV) 半导体材料, 与GaN材料相比, 具有激子束缚能高、介电常数低、光电耦合率高、化学稳定性好以及光电特性优良等特点, 是一种在紫外和蓝光发射方面有很好发展前途的光电子材料, 在透明导电薄膜、太阳能电池、气体传感器、半导体激光器和发光二极管(LED)等材料器件中有广泛的应用潜力, 成为近十年来备受光电专家们重视的新一代光电材料^[1-3].

ZnO材料用作透明导电氧化物(TCO)薄膜的应用, 其导电性和透光性很关键, 但本征ZnO的导电性差^[4]. 为了提高ZnO的导电性, 研究人员开展了ZnO掺Be^[5], Al^[6], Ga^[7]和In^[8]等材料的n型掺杂工作, 其中往ZnO中掺入Al³⁺和Ga³⁺来替位Zn²⁺的研究最为深入. 要注意的是, Ga掺杂ZnO比Al掺杂ZnO更有优势, 因为Ga与O

的反应能要比Al与O更低, 这有利于提高ZnO:Ga器件的可靠性. 文献[9]通过实验证明了Ga掺杂ZnO薄膜比Al掺杂ZnO薄膜有更好的表面平整性, 这对制备高质量的光电器件很重要. 此外, 与Al³⁺的半径(0.053 nm)相比, Ga³⁺的半径(0.062 nm)更接近Zn²⁺的半径(0.074 nm), 而且Al—O, Ga—O和Zn—O的键长分别为1.48, 1.92和1.97 Å, 即Ga—O和Zn—O的键长更接近, 这对通过Ga³⁺掺杂替位Zn²⁺来实现材料n型改性有好处, 有利于减少因掺杂引起ZnO材料的晶格形变和晶体缺陷, 所以本文开展的ZnO基合金材料n型掺杂工作是采用Ga掺杂实现.

目前, Ga掺杂ZnO的工作已获得一些重要进展. Khranovskyy等^[9]采用等离子体金属有机气相沉积法生长出在可见光区透光率超过93%的ZnO:Ga薄膜. Li等^[10]通过脉冲激光沉积法在石英玻璃衬底上沉积了Ga浓度为2 mol%的ZnO:Ga薄膜, 经检测得知其电阻率为 $8.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 对应的载流子浓度为

* 国家自然科学基金(批准号: 61176043)、广东省战略性新兴产业专项资金(批准号: 2012A080304016)和华南师范大学青年教师培育基金(批准号: 2012KJ018)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: LED@scnu.edu.cn

$3.61 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 在 400—800 nm 的光谱范围透光率高于 89%. 然而 ZnO : Ga 薄膜和传统的氧铟锡 (ITO) 薄膜一样, 因受材料能隙的限制, 其薄膜在紫外和深紫外有强吸收, 所以 ITO 和 ZnO : Ga 薄膜不适合用作紫外和深紫外器件的透明导电材料. 而紫外和深紫外光电器件是目前的一个重要发展领域, 所以开展紫外和深紫外光电器件的透明导电材料研究工作很有必要.

研究发现^[11,12]: 在 ZnO 中掺入 Mg 原子可形成 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金, 通过调控 Mg 的掺入量可有效实现 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙调节, 使能隙从 3.37 eV 增大至 7.5 eV 之间. Bhattacharya 等^[13]通过调节 Mg 掺入量获得的 $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ 合金能隙在 250—800 nm 范围的透光率高达 90%, 同时发现该合金的电阻率高达 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 这样的导电性显然不适合作导电材料. 为此, Yang 等^[14]开展 Al 掺杂 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的实验研究, 制得 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$: Al 薄膜的电阻率低至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级和透光率高于 80%. 正如上所述, Ga 比 Al 掺杂 ZnO 更有优势, 所以通过 Ga 掺杂可望使 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 材料的电阻率和透光性有进一步改善. 最近, Liu 等^[15]采用射频磁控溅射法在蓝宝石衬底上制备了厚度为 300 nm 的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$: Ga 薄膜, 经检测分析该薄膜的电阻率为 $5.69 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $3.85 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 在 350—1100 nm 波长范围的透光率高达 96.6%, 同时发现当增大 Ga 的掺入量, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$: Ga 薄膜的光谱吸收峰向短波长移动, 但文中并没有对光谱吸收峰的移动机理做分析.

由于 BeO 与 ZnO 的常温稳定相都为纤锌矿结构, 而 MgO 常温稳定相为岩盐矿结构, 所以 Be 掺杂 ZnO 比 Mg 掺杂 ZnO 更有优势. Ryu 等^[16,17]的研究显示, Be 掺入 ZnO 能形成全组分的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金而不出现相分离问题, 获得的能隙值由 ZnO 的 3.37 eV 提高至 BeO 的 10.6 eV. Ryu 教授通过混合束沉积 (HBD) 方法制得 Ga 掺杂 $\text{Be}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 和 $\text{Be}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 材料, 并应用到 ZnO 基 LED 器件中, 检测得知该器件有很好的受激发射光谱, 这表明 Ga 掺杂 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 可获得质量高的材料薄膜, 但文中没有对 Ga 掺杂 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的材料薄膜做过多陈述, 目前也没有发现其他文献对 Ga 掺杂 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 材料的物理性能进行报道. 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法已经广泛应用到材料电子结构和其他物性的研究工作

中^[18–20]. 为此, 本文利用第一性原理方法开展纤锌矿 $\text{TM}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ ($\text{TM} = \text{Be}, \text{Mg}$) 合金掺 Ga 的电子结构和光学能隙的研究, 为进一步开展宽能隙 ZnO 基透明导电材料的制备工作提供理论指导.

2 模型构建与计算方法

本文计算的 $\text{TM}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ ($\text{TM} = \text{Be}, \text{Mg}$) 合金, 是通过往纤锌矿 ZnO 材料掺入 Be 和 Mg 原子实现的. 纤锌矿 ZnO 属于 $P6_3mc$ 空间群. 本文的计算模型为 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞, 是由 8 个 ZnO 单胞组成, 由于每个单胞包含 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子, 所以该超晶胞共有 32 个原子. 当超晶胞中的 2 个 Zn 原子被 2 个 Be 或 Mg 原子取代时, 便形成 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 或 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 三元合金, 如图 1(a) 所示. 如果 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 或 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金模型中的一个 Zn^{2+} 被 Ga^{3+} 掺入替位后, 就形成了 $\text{Ga}_{0.0625}\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.8125}\text{O}$ 或 $\text{Ga}_{0.0625}\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.8125}\text{O}$ 结构, 如图 1(b) 所示. 为表述方便, 文中把这两种结构分别简写成 BZO : Ga 和 MZO : Ga. 需要说明的是, 图中的计算模型是通过优化模型的最小能量值来确定 Be, Mg 和 Ga 替位 Zn 的位置, 构建的计算模型初始晶格参数是以实验值^[21]为参考.

文中的所有计算工作均通过 Material studio 平台的 CASTEP 软件包来完成. CASTEP 软件包^[22]是一个基于密度泛函理论的从头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子与电子之间的相互作用交换和相关势由局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[23].

计算采用周期性边界条件, 用 GGA 的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[24]方案来处理交换相关能. 为减少平面波基矢个数, 电子波函数通过一平面波基矢组进行扩展. 用超软赝势^[25]来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 Zn $3d^{10}4s^2$, Be $2s^2$, Mg $3s^2$, Ga $3d^{10}4s^24p^1$ 和 O $2s^22p^4$ 组态作为价电子处理. 对于材料电子结构和能带特性的计算, 采用的平面波截断能 E_{cut} 为 400 eV, Monkhorst-Pack^[26]型的 K 网格点为 $4 \times 4 \times 2$. 为得到精度更高的材料光学特性, 我们选用的平波截断能 E_{cut} 为 600 eV 以及把 K 网格点设为 $6 \times 6 \times 3$. 模型的几何结构优化采用

BFGS算法^[27], 计算前先对模型的原子坐标和晶胞体积进行全弛豫结构优化, 自洽优化参数有4个: 能量精度设为 1.0×10^{-5} eV/atom; 原子间相互作用力精度设为 0.03 eV/Å; 晶体内部应力精度度设为 0.05 GPa和原子最大位移精度设为 1.0×10^{-3} Å. 结构优化完成的标志是上述4个参数均达到或优于设定精度. 根据优化后的模型结构, 然后对 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) 合金掺Ga前后的能带结构和电子态密度分布做计算, 最后分析Ga掺杂对 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) 材料的光学能隙影响等问题.

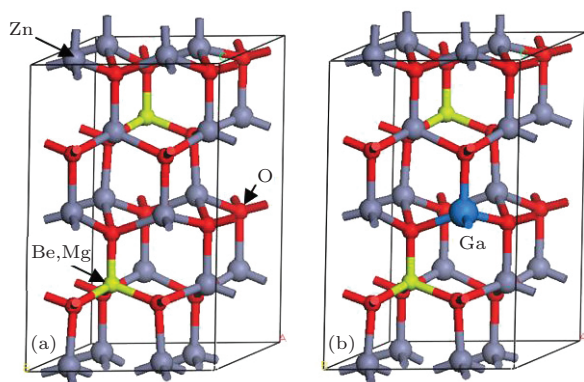


图1 (网刊彩色) 纤锌矿 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) (a) 和掺一个Ga的 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ (b) 的计算模型, 模型中灰色球代表Zn原子, 红色球代表O原子, 绿色球代表Be或Mg原子, 蓝色球代表Ga原子

3 结果与讨论

3.1 模型结构优化

为确保 $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) 合金计算模型的可靠性, 我们首先优化计算了ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞的结构参数, 得到ZnO晶格常数的计算值 $a = 3.282$ Å, $c = 5.296$ Å. 这与文献^[21]实验值 $a = 3.249$ Å, $c = 5.206$ Å偏差小于1.73%. 也与前人的理论值 $a = 3.283$ Å, $c = 5.309$ Å^[28]和 $a = 3.280$ Å, $c = 5.297$ Å^[29]接近, 这说明本文构建的计算模型和计算参数是合理的. 在此基础上我们对Be和Mg掺杂纤锌矿ZnO得到的

$TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) 三元合金以及BZO:Ga和MZO:Ga的材料进行结构优化和计算, 得到的晶格常数和超晶胞体积列于表1中. 与ZnO比较, $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 的晶格常数要变小, 而 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 的晶格常数要增大, 是由于Be离子半径小于Zn离子半径以及Mg—O键长大于Zn—O键长所致, 这与文献^[30]的研究结果相一致. 从表1的数据还看到, BZO:Ga和MZO:Ga材料的晶格常数和超晶胞体积都比 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金要大, 虽然 Ga^{3+} 的半径比 Zn^{2+} 半径略小, 但当 Ga^{3+} 替代 Zn^{2+} 后, 材料内部产生多余的正电荷, 电荷之间的相互排斥作用增强致使Ga掺入 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 后的结构参数都增大. 此外, 我们计算得知Ga掺入 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 后的超晶胞总能量比 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 分别降低343.08和343.12 eV, 这说明Ga的掺入对 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金的结构稳定性有利.

为了理解 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金掺Ga的难易程度, 我们计算了 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺Ga的形成能, 形成能计算公式^[31]如下:

$$E_f = E_{tot}(TM_{0.125}Zn_{0.875}O : Ga) - E_{tot}(TM_{0.125}Zn_{0.875}O) - \mu_{Ga} + \mu_{Zn}, \quad (1)$$

该式的 TM 表示Be或Mg, $E_{tot}(TM_{0.125}Zn_{0.875}O)$ 代表 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 或 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金的总能量, $E_{tot}(TM_{0.125}Zn_{0.875}O : Ga)$ 代表 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金掺Ga后的总能量, μ_{Ga} 和 μ_{Zn} 分别代表Ga原子和Zn原子的化学势, 通过求解对应原子的金属总能量得到. 由(1)式计算得到 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺Ga的形成能分别为 -0.006 和 -0.008 eV/pair (列于表1中). 由于形成能为负值, 所以 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 材料掺Ga容易实现.

表1 纤锌矿 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$, $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金和BZO:Ga和MZO:Ga材料的结构参数和形成能

材料	晶格常数		超晶胞体积 $V/\text{Å}^3$	形成能 $E_f/\text{eV} \cdot \text{pair}^{-1}$
	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$		
$Be_{0.125}Zn_{0.875}O$	3.208	5.201	371.538	
BZO:Ga	3.213	5.224	374.131	-0.006
$Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$	3.286	5.291	395.860	
MZO:Ga	3.293	5.310	399.027	-0.008

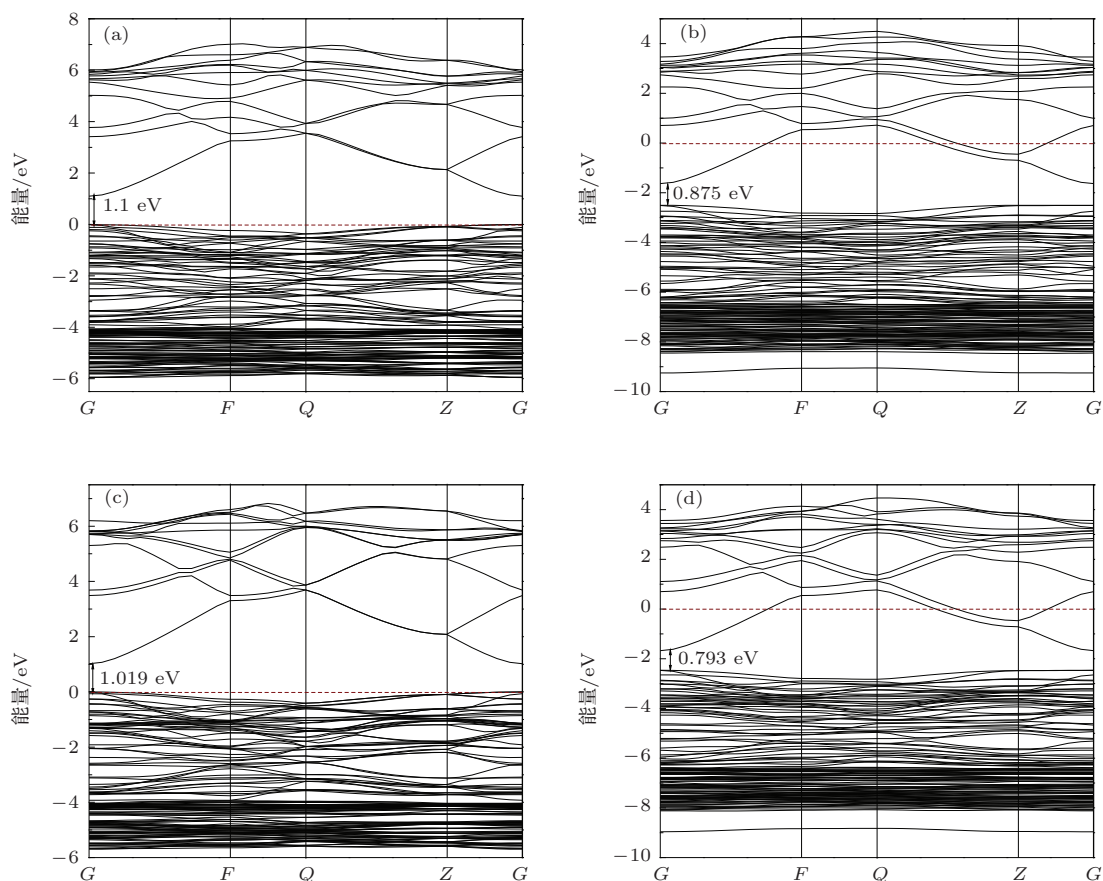


图2 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金 (a), $\text{BZO}:\text{Ga}$ (b), 以及 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金 (c) 和 $\text{MZO}:\text{Ga}$ (d) 的能带, 图中的横虚线为费米能级 E_F 位置, 高对称点 $G(0, 0, 0)$, $F(0, 0.5, 0)$, $Q(0, 0.5, 0.5)$, $Z(0, 0, 0.5)$

3.2 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 前后的能带结构

根据上述的优化结构, 我们计算了 Ga 掺入 $\text{TM}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ ($\text{TM} = \text{Be}, \text{Mg}$) 前后的能带结构, 如图 2 所示 (仅给出导带和上价带部分能带), 图中的费米能级定义为 0 eV. 由图 2 看到, Ga 的掺入并不改变 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 材料的直接能隙特点. 对于 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金, 能隙计算值分别为 1.1 和 1.019 eV, 比纯 ZnO 的能隙计算值 0.744 eV 要大, 所以 Be 或 Mg 掺入 ZnO 能显著实现 ZnO 的能隙改性. 虽然本文的 ZnO 能隙计算值比实验值 3.37 eV 要小, 这是由于传统密度泛函理论在处理材料带隙问题没有考虑到研究材料的激发态情况, 造成激发态电子间关联效应被低估, 从而引起理论值比实验值偏小的共性问题 [32], 但这并不影响对问题的定性分析, 也可以通过剪刀算符对能隙偏小问题进行修正 [33]. 本文计算 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的能隙值与文献 [30, 34] 的

结果相一致. 对比图 2(a) 和 (b) 知, Ga 掺入 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 后, 费米能级进入导带, 呈现明显的 n 型掺杂特点, 此时导带的能带数由掺杂前的 12 条增加至 13 条, 导带和上价带整体向低能量方向移动, 能隙变窄至 0.875 eV. 对于 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 的能带情况, 这与 $\text{BZO}:\text{Ga}$ 相似. Ga 掺杂 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 后的能隙值缩小至 0.793 eV, 如图 2(d) 所示. 由图 2 的能带图可看到, 上价带顶的能带变化较为缓慢, 显示出 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 前后的空穴有效质量较大. 对于 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金的电子有效质量 m_e^* , 可以根据下式求出:

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

式中的 $\hbar$ 为约化普朗克常数. 利用 (2) 式对图 2(a) 和 (c) 的 G 点导带底进行数值计算, 得到 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金的电子有效质量分别为 $0.401m_0$ 和 $0.361m_0$. 为确认该电子有效质量的准确性, 我们用相同方法计算了纯 ZnO

的电子有效质量,得到的结果为 $0.297m_0$,这与ZnO电子有效质量实验值 $0.30m_0$ ^[35]接近.我们计算得到的 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 电子有效质量比ZnO电子有效质量要大,这与文献实验值^[35]和理论值^[36]相符.对于 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺Ga的电子有效质量结果,将在3.5节做分析.

3.3 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺Ga前后的电子态密度

为了更好地理解上述的能带结构,我们计算了 $\text{TM}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ ($\text{TM} = \text{Be}, \text{Mg}$)掺Ga前后的电子总态密度和分波态密度,如图3所示. $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的电子态密度分为三个区域:导带、上价带和下价带.对于导带部分,其电子态分布很弥散,主要由Zn 4s4p态, O 2s2p态以及少量的

Be 2s2p态组成,由于Zn 4s态占据了导带底位置,所以决定了导带底的性质,如电子有效质量.而上价带($-6.6-0\text{ eV}$)主要由Zn 3d态, O 2p态以及少量的Zn 4s4p态, Be 2s2p态构成,由于O 2p态占据了价带顶位置,所以价带顶的性质由O 2p态决定.下价带的电子态主要分布在 -17 eV 附近,显示了较强的局域特性.由于下价带与上价带距离较远,其对 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 能隙的影响可以忽略,所以 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 能隙由Zn 4s态和O 2p态决定,这与文献^[37]的结果相一致.

由图3(b)知,当 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金掺入Ga后,电子态密度分布整体向低能量方向移动(其中O 2s态由 -17.01 eV 位置峰移动至 -19.45 eV 处),同时费米能级进入导带,呈现明显的n型特性,这与图2(b)的能带结果相一致,此时导带底由Ga 4s态占据.通过对导带底至费米能级之间的电子总态

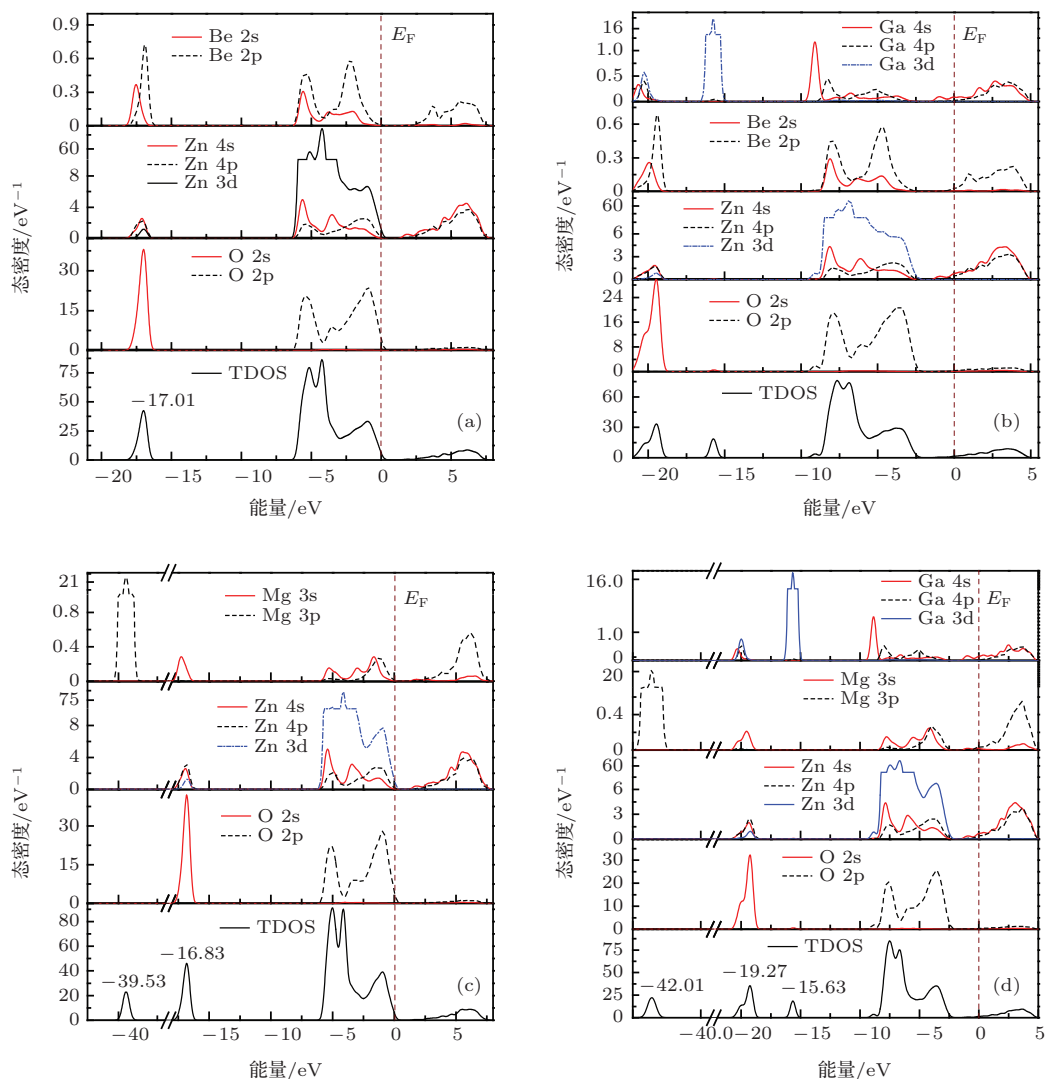


图3 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (a), BZO:Ga (b) 以及 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (c) 和 MZO:Ga (d) 的态密度, 图中的纵虚线为费米能级 E_F 位置

密度进行积分, 得到 Ga 掺入 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 后的相对电子数 $n_e^{\text{BZO:Ga}}$ 为 0.968 个. 从图 3(b) 还可以看到, $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 后, 上价带低能端 (-9 eV 附近) 出现局域性较强的 Ga 4s 态峰, 由于它与 O 2s2p 态, Zn 3d 态和 Be 2s2p 态有明显的杂化作用, 致使上价带宽度得到扩展, 但占据上价带的价带顶位置仍为 O 2p 态, 所以说 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 后的能隙是由 Ga 4s 和 O 2p 态共同决定.

从图 3(c) 得知, $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的电子态密度分布区域比 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 要大, 在 -39.5 eV 位置附近存在一个由 Mg 3p 态占据的强峰, 而处于 -16.8 eV 的峰主要由 O 2s 态控制, 由于这两个强峰远离上价带, 所以对能隙的影响可不考虑. 而 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 上价带和导带的电子态分布就与 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的电子态分布相似, 即上价带主要由 O 2s2p 态, Zn 3d 态以及少量的 Zn 4s4p 态, Mg 3s3p 态占据, 并由 O 2p 控制了上价带的价带顶位置. 导带的电子分布较弥散, 主要是由 Zn 4s4p 态, O 2s2p 态以及少量 Mg 2s2p 态构成, 但占据导带底位置为 Zn 4s 态. 这与文献 [38] 的分析一致.

图 3(d) 给出了 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 的电子态密度分布情况. 由该图可知, $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 的电子态密度分布与 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 的相似, 即电子态密度分布整体向低能量方向移动, 费米能级进入导带, 导带底由 Ga 4s 态占据. 通过对导带底至费米能级之间的电子总态密度进行积分, 得到进入导带的相对电子数 $n_e^{\text{MZO:Ga}}$ 为 0.967 个. 由图 3(d) 分波态密度知, MZO : Ga 的上价带主要由 O 2s2p 态, Zn 3d 态以及少量 Zn 4s4p 态, Mg 3s3p 态和 Ga 4s4p 态占据, 但是占据价带顶位置的为 O 2p 态. 所以 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 后的能隙由 O 2p 态和 Ga 4s 态共同决定.

3.4 Ga 掺杂对 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 光学能隙的影响

材料的光学能隙可通过测量材料的吸收光谱或透射光谱获得. 对于等价电荷的原子掺杂替位, 比如 Be 替位 Zn 得到 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金, 此时合金能隙的电子跃迁仍主要发生在导带底与价带顶之间, 所以 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的光学能隙就等于能带结构中的能隙. 但对于不等价电荷的原子掺杂替位, 比如 Ga 替位 Zn, 由于掺杂替位后产生的多余电子填充了导带底部, 致使费米能级进入导带, 此时材

料的光学能隙电子跃迁主要发生在费米能级与价带顶之间, 这样从图 2 能带结构获得的能隙值不再等于光学能隙值.

由前边的态密度分析得知, $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 后产生的相对电子数 $n_e^{\text{BZO:Ga}}$ 为 0.968 个, 再结合表 1 超晶胞体积, 得到 BZO : Ga 的载流子浓度为 $2.587 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 同样我们计算出 MZO : Ga 的载流子浓度为 $2.424 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 半导体物理 [39] 指出, 当杂质浓度在 10^{16} — 10^{18} cm^{-3} 时为轻掺杂, 高于 10^{18} cm^{-3} 时为高掺杂. 所以本文构建的 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 掺 Ga 模型为高掺杂模型. 对于高掺杂材料, 光学能隙值不仅与能带结构中的能隙值相关, 还存在因高浓度载流子使费米能级进入导带产生的 Burstein-Moss 移动作用 (简称为 BM 移动), 并由此造成的能隙加宽效应. 当掺杂载流子浓度高于 Mott 临界浓度 n_c (对于 ZnO 基材料而言, 临界浓度约为 $4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 时, 还得考虑高掺杂材料内部因多体效应引起的能隙变窄问题 [40,41], 此时材料的光学能隙 E_g^{opt} 值由下式决定:

$$E_g^{\text{opt}} = E_{\text{go}} + \Delta E_{\text{BM}} - \Delta E_{\text{BGN}}, \quad (3)$$

其中 E_{go} 为能带结构中的能隙值, ΔE_{BM} 为 BM 移动造成的能隙增大宽度, ΔE_{BGN} 为多体效应引起的能隙变窄量. 由于本文研究的 $\text{TM}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ ($\text{TM} = \text{Be}, \text{Mg}$) 合金掺 Ga 为 n 型高掺杂情况, 所以掺 Ga 前后的光学能隙变化可用图 4 的示意图表示.

由图 4 得知:

$$E'_{\text{go}} = E_{\text{go}} - \Delta E_{\text{BGN}}, \quad (4)$$

式中 E'_{go} 为 BZO : Ga 或 MZO : Ga 能带结构中的能隙. 这样由 (3) 和 (4) 式可求解出 $\Delta E_{\text{BM}} = E_g^{\text{opt}} - E'_{\text{go}}$, $\Delta E_{\text{BGN}} = E_{\text{go}} - E'_{\text{go}}$. 把图 2 能带图与图 4 做比较, 可知两者是一致的. 结合图 2 的能带结果, 我们得到 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金掺 Ga 前后的光学能隙值 E_g^{opt} , 以及 BM 移动的能隙增宽量 ΔE_{BM} 和多体效应的能隙变窄量 ΔE_{BGN} , 如表 2 所示. 从该表的数据可知, BM 移动产生的能隙增宽量要比多体效应引起的能隙变窄量大 7 倍以上, 计算得到 Ga 掺杂 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的光学能隙值分别为 5.132 和 5.091 eV, 与 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金光学能隙值相比, 各增大 1.405 和 1.446 eV, 所以

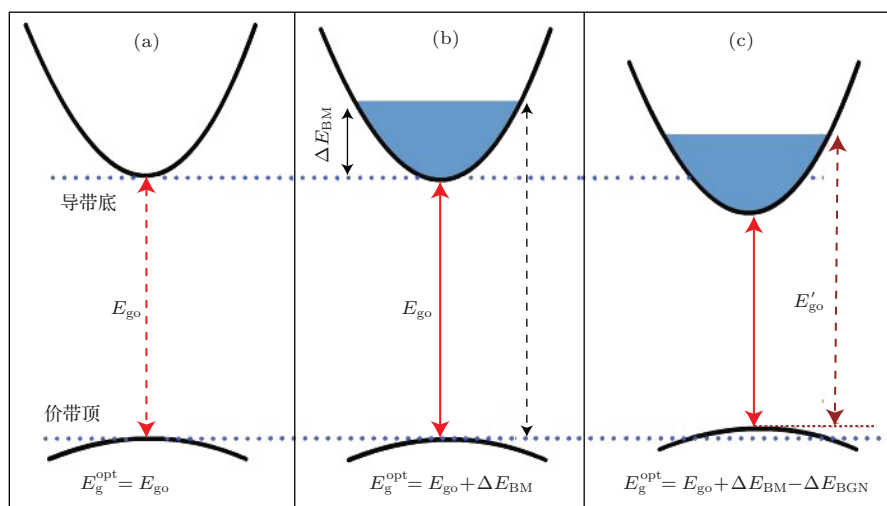


图4 BM移动和多体效应对材料光学能隙影响的示意图, $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) 合金导带底和价带顶 (a), 掺 Ga 后仅考虑 BM 移动作用的材料导带底和价带顶 (b) 以及同时考虑 BM 移动和多体效应的材料导带底和价带顶 (c)

表2 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺 Ga 前后的光学能隙值以及 BM 移动的能隙增宽量 ΔE_{BM} 和多体效应的能隙变窄量 ΔE_{BGN}

	$Be_{0.125}Zn_{0.875}O$	BZO : Ga	$Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$	MZO : Ga
$n_e / 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	0	2.587	0	2.424
$\Delta E_{BM} / \text{eV}$	0	1.63	0	1.672
$\Delta E_{BGN} / \text{eV}$	0	0.235	0	0.226
$E_g^{\text{opt}} / \text{eV}$	3.726	5.131	3.645	5.091

注: 表中光学能隙值 E_g^{opt} 已通过剪刀算符修正, 采用的剪刀值为 2.626 eV (参考 ZnO 计算值与实验值之差).

说 Ga 掺杂 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 材料能获得更大的光学能隙, 这与 Liu 等^[16] 的实验结果相一致. 图 5 给出了 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺 Ga 前后的吸收光谱. 由图 5 可知, $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金的吸收光谱很相似, $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺 Ga 后的吸收光谱明显向高能量方向移动. 通过对图 5 的吸收光谱做进一步分析, 得到 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金的光学截止能隙分别为 3.801 和 3.705 eV, 以及 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺 Ga 后的光学截止能隙分别为 5.205 和 5.171 eV, 这比表 2 对应的材料光学能隙值略大, 这是由于两者的计算理论和精度不同所致, 但两者相差小于 0.08 eV, 可见计算结果还是很符合的. 总之, $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺 Ga 能明显增大材料的光学能隙, 使 BZO : Ga 和 MZO : Ga 可作透明导电材料应用到紫外和深紫外光电器件中.

3.5 Ga 掺杂 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 的电子有效质量分析

对于 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 合金材料, 由于它们的费米能级没有进入导带, 所以能隙间的电子跃迁主要发生在导带底与价带顶之间, 这样就可以根据 (2) 式对导带底能带进行数值处理得到 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 材料的电子有效质量. 但是当 $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ 和 $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 掺入 Ga 后, 费米能级进入导带, 能隙间的电子跃迁主要出现在费米能级与价带顶之间, 这时材料的电子有效质量就不能根据 (2) 式对图 2 (b) 和 (d) 的导带底能带进行求解得到, 而是根据 Burstein-Moss 理论方程进行计算获得. Burstein-Moss 理论^[42,43] 给出了能隙增宽量 ΔE_{BM} 与电子有效质量 m^* 和载流子浓度 n_e 的关系, 表示为

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n_e}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

(5) 式的 h 为普朗克常数. 这样由 (5) 式和表 2 的相关数据就可计算出 BZO : Ga 的电子有效质量为 $0.42m_0$, MZO : Ga 的电子有效质量为 $0.39m_0$, 都比 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的电子有效质量要大, 该结果与 Lu 等^[35] 通过实验分析 Al 掺杂 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 能获得更大的电子有效质量相似.

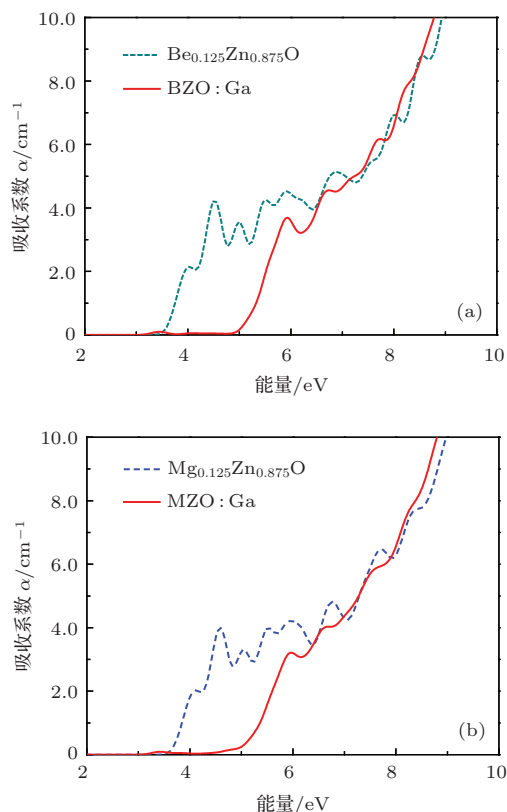


图5 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金 (a) 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金 (b) 掺 Ga 前后的吸收光谱, 图中的光谱曲线已采用剪刀值 2.626 eV 进行修正

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 对 Ga 掺杂纤锌矿 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金前后的结构参数、能带、电子态密度和光学能隙等内容进行研究, 得到了一些有意义的结果.

1) Ga 掺杂 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的总能量变小, 形成能为负值, 所以 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金掺 Ga 容易实现, 并得到稳定性更高的 BZO : Ga 和 MZO : Ga 材料.

2) Ga 掺杂 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, 使费米能级进入导带, 实现了材料的 n 型掺杂改性. 电子态密度显示能带隙由导带底 Ga 4s 态和价带顶 O 2p 态决定. $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$

掺 Ga 后的电子有效质量略增大.

3) Ga 掺杂使 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的能带能隙值变小, 但由于 BM 移动和多体效应使得 BZO : Ga 和 MZO : Ga 的光学能隙比 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金的光学能隙更大, 这与实验结果相符, 也与光学截止能隙计算值一致. 因此, BZO : Ga 和 MZO : Ga 材料可作透明导电薄膜应用到紫外和深紫外光电子器件中.

参考文献

- [1] Service R F 1997 *Science* **276** 5314
- [2] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, Polian A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [3] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
- [4] Asmar R A, Ferblantier G, Mailly F, Gall-Borrut P, Foucharan A 2005 *Thin Solid Films* **473** 49
- [5] Kim G, Bang J, Kim Y, Rout S K, Woo S I 2009 *Appl. Phys. A* **97** 21
- [6] Yang W, Liu Z, Peng D L, Zhang F, Huang H, Xie Y, Wu Z 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 5669
- [7] Wu F, Fang L, Pan Y J, Zhou K, Ruan H B, Liu G B, Kong C Y 2011 *Thin Solid Films* **520** 703
- [8] Huang Y H, Zhang Y, Gu Y S, Bai X D, Qi J J, Liao Q L, Liu J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9039
- [9] Khranovskyy V, Grossner U, Lazorenko V, Lashkarev G, Svensson B G, Yakimova R 2006 *Superlattices Microstruct.* **39** 275
- [10] Li Z Z, Chen Z Z, Huang W, Chang S H, Ma X M, 2011 *Appl. Surf. Sci.* **57** 8486
- [11] Hsueh K P, Tun C J, Chiu H C, Huang Y P, Chi G C 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** 720
- [12] Zhang L Q, Ye Z Z, Huang J Y, Lu B, He H P, Lu J G, Zhang Y Z, Jiang J, Zhang J, Wu K W, Zhang W G 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 7405
- [13] Bhattacharya P, Das R R, Katiyar R S 2004 *Thin Solid Films* **447** 564
- [14] Yang C, Li X M, Gao X D, Cao X, Yang R, Li Y Z 2011 *Solid State Commun.* **151** 264
- [15] Liu W S, Chen W K, Hsueh K P 2013 *J. Alloys Compd.* **552** 255
- [16] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, Corman A B, White H W, Leem J H, Han M S, Park Y S, Youn C J, Kim J W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052103
- [17] Ryu Y R, Lubguban J A, Lee T S, White H W, Jeong T S, Youn C J, Kim B J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 131115
- [18] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 107
- [19] Zhang D L, Xu X G, Wang W, Zhang X, Yang H L, Wu Y, Ma C, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 112
- [20] Lou J Y, Jiang X S, Xu T J, Liang D L, Jiao F J, Gao L 2012 *Rare Metals* **31** 507

- [21] Kim W J, Leem T H, Han M S, Park I M, Ryu Y R, Lee T S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 096104
- [22] Huang H C, Gilmer G H, de la Tomas D R 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
- [23] Segall M D, Lindan P J D, Probert M 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [24] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [28] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [29] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1066 (in Chinese)[唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 赵纪军, 张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1066]
- [30] Su X Y, Si P P, Hou Q Y, Kong X L, Cheng W 2009 *Phys. B: Condens. Matter* **404** 1794
- [31] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **456** 71
- [32] Zhang Y, Shao X H, Wang C Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5652 (in Chinese)[张云, 邵晓红, 王治强 2010 物理学报 **59** 5652]
- [33] Yoo Y Z, Jin Z W, Chikyow T, Fukumura T, Kawasaki M, Koinuma H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3798
- [34] Wang A J, Li S C, Wang L Y, Liu Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1674
- [35] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [36] Franz C, Giar M, Heinemann M, Czerner M, Heiliger C 2012 *MRS Proceedings* **1494** 2013
- [37] Shi L B, Li R B, Cheng S, Li M B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6446 (in Chinese)[史力斌, 李容兵, 成爽, 李明标 2009 物理学报 **58** 6446]
- [38] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese)[靳锡联, 娄世云, 孔德国, 李蕴才, 杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [39] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2003 *Semiconductor Physics* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p111, 129 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2003 半导体物理学 (北京: 电子工业出版社) 第111, 129页]
- [40] Mott N F 1961 *Philos. Mag.* **6** 287
- [41] Han T, Meng F Y, Zhang S, Cheng X M, Oh J I 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 063724
- [42] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [43] Moss T S 1954 *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **67** 775

Effect on the electronic structures and optical bandgaps of Ga-doped wurtzite $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$)*

Zheng Shu-Wen[†] Fan Guang-Han Zhang Tao Pi Hui Xu Kai-Fang

(Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices, Institute of Opto-Electronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

(Received 27 November 2013; revised manuscript received 14 January 2014)

Abstract

The optimized structure parameters, electron density of states, energy band structures and optical bandgaps of the $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ ($TM = Be, Mg$) alloys and Ga-doped $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ are calculated and analyzed by using the ultra-soft pseudopotential approach of the plane-wave based upon density functional theory. The theoretical results show the Ga-doped $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ materials are easily obtained and their structures are more stable. The Ga-doped $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ are good n-type materials and their energy bandgaps are determined by Ga 4s states of the conduction band minimum and O 2p states of the valence band maximum. Compared with the $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ alloys, the optical bandgaps of Ga-doped $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ become wider due to the Burstein-Moss shift and many-body effects, which is consistent with previous experimental data. The Ga-doped $TM_{0.125}Zn_{0.875}O$ materials are suitable as TCO films for the UV and deep UV optoelectronic device.

Keywords: density-function theory, optical bandgap, Ga doping, $Be_{0.125}Zn_{0.875}O$ and $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$

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

DOI: 10.7498/aps.63.087101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176043), the Special Funds for Provincial Strategic and Emerging Industries Projects of Guangdong, China (Grant No. 2012A080304016), and the Youth Foundation of South China Normal University, China (Grant No. 2012KJ018).

[†] Corresponding author. E-mail: LED@scnu.edu.cn