

Al-2N 掺杂量对 ZnO 光电性能的影响

侯清玉 曲灵丰 赵春旺

Effects of Al-2N doping on the photoelectric properties of ZnO

Hou Qing-Yu Qu Ling-Feng Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 057401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.057401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近紫外激发具有颜色可调的 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 荧光粉

Color-tunableness of $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation

物理学报.2015, 64(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177803>

轮烯衍生物电子结构及三阶非线性光学性质的理论研究

Electronic structures and second hyperpolarizabilities of annulenes derivatives

物理学报.2015, 64(12): 127801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127801>

强关联效应下非磁性元素 Ir 掺杂的 SmFeAsO 电子结构理论研究

Study on the electronic structures of Iridium-doped SmOFeAs under the strongly correlated electrons effects

物理学报.2013, 62(21): 217401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217401>

用于可见照明的超宽带黄色荧光玻璃

Super broadband yellow emission glass suitable for white lighting

物理学报.2012, 61(23): 237803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237803>

中心金属 Ga 原子对 Corrole 三重态动力学及单线态氧产生的影响

The influence of central metal Ga atom on triplet-state dynamics and singlet oxygen generation of Corrole

物理学报.2012, 61(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207801>

Al-2N掺杂量对ZnO光电性能的影响*

侯清玉^{1)†} 曲灵丰¹⁾ 赵春旺¹⁾²⁾

1)(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2)(上海海事大学文理学院, 上海 201306)

(2015年11月16日收到; 2015年12月17日收到修改稿)

与本文相近的Al-2N掺杂量的范围内,对ZnO掺杂体系吸收光谱分布红移和蓝移两种实验结果均有文献报道,但是,迄今为止对吸收光谱分布尚未有合理的理论解释.为了解决该问题,本文采用基于密度泛函理论的广义梯度近似平面波超软赝势方法,用第一性原理构建了两种不同掺杂量的 $Zn_{0.98148}Al_{0.01852}O_{0.96296}N_{0.03704}$ 和 $Zn_{0.96875}Al_{0.03125}O_{0.9375}N_{0.0625}$ 超胞模型.在几何结构优化的基础上,对模型能带结构分布、态密度分布和吸收光谱分布进行了计算.计算结果表明,在本文限定的掺杂量范围内,Al-2N掺杂量越增加,掺杂体系的体积越减小,体系总能量越升高,体系稳定性越下降,形成能带越升高,掺杂越难;所有掺杂体系均转化为简并p型化半导体,掺杂体系最小光学带隙均变窄,吸收光谱均发生红移;同时发现掺杂量越增加,掺杂体系最小光学带隙变窄越减弱,吸收光谱红移越减弱.研究表明:要想实现Al-2N共掺在ZnO中最小光学带隙变窄、掺杂体系发生红移现象,除了限制掺杂量外,尺度长短也应限制;其次,Al-2N掺杂量越增加,掺杂体系空穴的有效质量、浓度、迁移率、电导率越减小,掺杂体系导电性能越减弱.计算结果与实验结果的变化趋势相符合.研究表明,Al-2N共掺在ZnO中获得的新型半导体材料可以用作低温度差的温差发电功能材料.

关键词: Al-2N掺杂ZnO, 吸收光谱, 导电性能, 第一性原理

PACS: 74.20.Pq, 74.25.Gz, 78.47.db

DOI: 10.7498/aps.65.057401

1 引言

ZnO是新型的第三代半导体,在室温下ZnO的带隙宽度约为3.37 eV,是重要的宽带隙半导体,其激子束缚能高达60 meV,高于室温热激发的离化能26 meV,ZnO的激子在室温下稳定.因此,ZnO在室温下或更高温度下,能够实现较高效率的激光发射.另外,ZnO资源丰富、价格低、抗辐射强、绿色环保.因此,ZnO在太阳能电池、激光器、蓝紫光发光二极管、紫外光探测器等光电器件领域有着广泛的应用前景,成为半导体光电材料领域的研究热点之一^[1,2].

在实验上,Al-N掺杂对ZnO光电性能影响的

研究已有许多报道.Kalyanaraman等^[3]采用旋转涂层法研究了Al-N掺杂对ZnO光电性能的影响,结果表明,当N掺杂量一定的条件下,Al掺杂量在1 mol%—2 mol%的范围内,Al掺杂量越增加,空穴浓度越增加,迁移率越增加,电阻越减小,发光峰位置由3.327 eV变化到3.31 eV.Shet等^[4]采用射频磁控溅射法研究了Al-N掺杂对ZnO带隙和吸收光谱的影响,结果表明,通过适量控制射频(RF)功率和 $O_2/(N_2+O_2)$ 的质量流率比,发现Al-N掺杂使得ZnO带隙变窄,吸收光谱发生红移现象.Saravanakumar等^[5]采用溶胶-凝胶辅助旋涂法研究了Al-N掺杂对ZnO光电性能的影响,结果表明,当Al掺杂量一定的条件下,N掺杂量越增加,空穴浓度越增加,迁移率越增加,电阻越增加,光学带隙越

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 11272142)和教育部“春晖计划”内蒙古自治区高等学校科学研究项目(批准号: NJZZ13099)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: by050119@126.com

变窄, 掺杂体系吸收光谱红移现象越显著. Zhuge 等^[6]采用磁控溅射法研究了 Al-N 掺杂对 ZnO 导电性能的影响, 结果表明, 当 N₂O 的分压比为 10% 时, Al-N 掺杂在 ZnO 为 p 型导电, 并且发现掺杂体系导电性能最强. Bhuvana 等^[7]采用射频磁控溅射法研究了 Al-N 掺杂对 ZnO 光电性能的影响, 结果表明, 当 Al-N 掺杂量为 0.5 mol%—1 mol% 的范围内, Al-N 掺杂量越增加, 空穴浓度越增加, 迁移率越减小, 电阻越增加, 带隙越减小, 吸收光谱红移现象越显著.

在理论计算上, Al-N 掺杂对 ZnO 光电性能影响的研究也有广泛的报道. Lahmer 等^[8]采用第一性原理广义梯度近似(GGA)平面波超软赝势方法, 交换相关势用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 进行描述, 计算研究了 Al-N 掺杂对 ZnO p 型化和电子结构的影响, 结果表明, 在富氧的条件下, Al 和 N 掺杂分别按 1 : 1 或 1 : 2 配比浓度的条件下, 掺杂体系均形成 p 型化的简并半导体. Li 等^[9]采用第一性原理局域密度近似 LDA+*U* 的方法, 研究了 Al-N 掺杂 ZnO p 型化和导电性能的影响, 结果表明, 当 Al 和 N 掺杂分别按 0 : 1, 1 : 1, 1 : 2 或 1 : 3 配比浓度的条件下, 掺杂体系均形成 p 型化的简并半导体, 并且发现 1 : 3 配比浓度掺杂体系的导电性能最佳. Yang 等^[10]采用第一性原理 GGA 平面波超软赝势方法, 研究了 Al-N 掺杂 ZnO p 型化和光学性质的影响, 结果表明, 当 Al 和 N 掺杂分别按 0 : 1, 1 : 1, 1 : 2 配比浓度的条件下, 掺杂体系均形成 p 型化的简并半导体, 并且发现 1 : 2 配比浓度掺杂体系的稳定性高、带隙最窄和吸收光谱红移最显著. Li 等^[11]采用第一性原理 GGA 缀加平面波 (PAW) 赝势方法, 研究了 Al-N 掺杂 ZnO 形成能和有效质量的影响, 结果表明, 在富氧的条件下, 当 Al 单掺时, 掺杂体系形成能最小、有效质量最小. 当 N 单掺或 Al 和 N 共掺时, 掺杂体系均形成 p 型化的简并半导体. 高小奇等^[12]采用第一性原理 GGA 平面波超软赝势方法, 交换相关势用 PBE 进行描述, 计算研究了 Al-N 掺杂对 ZnO 电子结构和光学性质的影响, 结果表明, Al 和 N 掺杂在 ZnO 中, 掺杂体系带隙变窄, 吸收光谱发生红移现象. 尽管在国内外关于 Al-N 共掺杂对 ZnO 光电性能影响的研究有一定进展, 但是对 Al-2N 共掺 ZnO 吸收光谱的认识仍存在着分歧. 文献^[13]指出: 当 Al-2N 共掺杂在 ZnO 中, Al 的原子分数为 3 at%、N 的原子

分数为 6 at% 时, 掺杂体系带隙与未掺杂 ZnO 带隙相比变宽, 吸收光谱发生蓝移现象. 这与文献^[14](该文氮体积比 30 : 50 = 0.6, 本文与其所对应的两种掺杂体系掺杂量的掺杂浓度比 0.58 非常相近) 的实验结果相悖, 迄今为止, 对此尚未有合理的理论解释. 其次, 由于 ZnO 具有单极性结构, 即非对称性, 所以实现 ZnO p 型化很困难, 本文研究发现 Al 和 2N 共掺时, 掺杂体系能够形成 p 型化的简并半导体. 由于晶体有周期性, 所以本文以与文献^[13]相近的 Al-2N 共掺杂在 ZnO 中, 用第一性原理 GGA+*U* 的方法探究掺杂体系的光电性能的影响, 得出了有意义的结果. 计算结果与实验结果^[14]变化趋势相符合, 合理解释了存在的分歧.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

本计算采用纤锌矿 ZnO, 未掺杂 ZnO 结构属于 $P6_3mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v}^4 . 晶胞的晶格参数分别为 $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5205$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ^[11]. 构建 Al-2N 共掺 ($3 \times 3 \times 3$) 和 ($2 \times 2 \times 4$) $Zn_{1-x}Al_xO_{1-y}N_y$ ($x = 0.01852$, $y = 0.03704$, 记为 ZnAlON(1); $x = 0.03125$, $y = 0.0625$, 记为 ZnAlON(2)) 两种超胞模型, 模型如图 1 所示. 其中, 一个 Al 原子取代一个 Zn 原子, 2 个 N 原子取代 2 个 O 原子, 配比掺杂量为 Al : N = 1 : 2. 根据文献^[13]的掺杂量可知, 本文的最大掺杂量不会引起结构相变, 同时实验表明最高掺杂量能够实现.

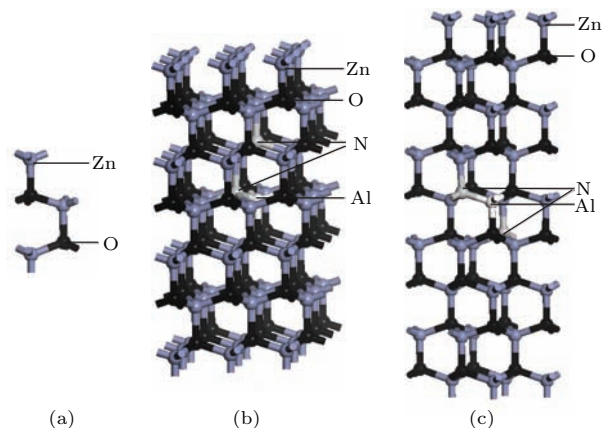


图 1 模型 (a) ZnO; (b) ZnAlON(1); (c) ZnAlON(2)
Fig. 1. Calculation model: (a) ZnO; (b) ZnAlON(1); (c) ZnAlON(2).

2.2 计算方法

本文采用第一性原理GGA平面波超软赝势GGA+ U 的方法, 选定交换-相关能用PBE泛函描述. 构建的价电子组态分别为Zn 3d¹⁰4s², Al 3s²3p¹, O 2s²2p⁴, N 2s²2p³. 参数设置精度为 1.0×10^{-5} eV/atom, 每个原子上的作用力 ≤ 0.5 eV/nm, 内应力 ≤ 0.05 GPa, 偏移量 ≤ 0.0001 nm. ($3 \times 3 \times 3$)超胞的布里渊区 k 点取为 $3 \times 3 \times 2$; ($2 \times 2 \times 4$)超胞的布里渊区 k 点取为 $4 \times 4 \times 1$. 截断能取为340 eV. 电子采用自旋极化处理, 采用GGA+ U 的方法修正带隙, 经尝试后发现掺杂前后体系Zn的3d态 U 值取10.5 eV^[9], O的2p态 U 值取7 eV^[8], Al和N的 U 值取软件默认的值, 计算结果与实验结果^[14]相符合.

3 计算结果与讨论

3.1 形成能和稳定性分析

所有体系结构优化后的折合晶格常数和总能量如表1所列. 在表1中可以看出, 未掺杂ZnO的晶格常数与实验结果^[15] ($a = 0.3250$ nm, $c = 0.5205$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)相符合, 晶格常数最大偏差为1%左右. 表明晶格常数设置是合理的. Al-2N掺杂在ZnO中, 结果表明, Al-2N掺杂量越增加, 掺杂体系体积越减小. 由量子化学理论可知, 因为N³⁻离子的半径0.146 nm较O²⁻离子半径0.140 nm大, 但是差别不是很大; Al³⁺离子半径0.051 nm较Zn²⁺离子的半径0.074 nm小, 差别较大. Al³⁺离子半径比N³⁻离子的半径对掺杂体系结构影响大, 所以, 总的效果是掺杂体系体积

均减小. 这与表1中所有掺杂体系的Al—N键长均比未掺杂ZnO的Zn—O键长都短相符合. 为了掺杂前后在相同标准模型中比较总能量的合理性, 将掺杂前后超胞中的总能量分别统一折合成单胞的总能量(这指超胞的总能量分别除以单胞的扩大倍数), 从表1中看出, Al-2N掺杂量越增加, 掺杂体系能量越升高, 稳定性越下降.

杂质形成能是用来判断原子掺入后体系的难易程度和稳定性的物理量, 掺杂体系形成能 E_f 的公式^[16,17]为

$$E_f = E_{ZnO:Al-2N} - E_{ZnO} - E_{Al} + E_{Zn} - \frac{m}{2}E_{N_2} + \frac{n}{2}E_{O_2}, \quad (1)$$

式中, $E_{ZnO:Al-2N}$ 是掺Al-2N后的体系总能量; E_{ZnO} 是与掺杂体系相同大小纯的ZnO超胞体系总能量; E_{Al} , E_{Zn} 分别是Al和Zn最稳定(基态)金属相的每个分子的能量; E_{O_2} , E_{N_2} 分别是晶体相每个氧分子和氮分子的能量; m , n 分别是掺杂体系中掺入氮原子数和替换的氧原子数. 计算形成能结果如表1所列. 从表1可以看出, Al-2N掺杂量越增加, 掺杂体系形成能越大, 掺杂越难, 稳定性越下降, 这与总能量分析结果相符合.

3.2 最小光学带隙分析

计算得出未掺杂ZnO单胞能带结构分布如图2(a)所示, 图中费米能级为能量零点, 以下类同, 这是MS软件性能特点决定的. 未掺杂ZnO单胞采用GGA+ U 方法调整带隙宽度后, 未掺杂ZnO带隙宽度约为 $E_g = 3.4$ eV, 这与实验结果^[5]相一致. 计算结果表明, 未掺杂ZnO采用GGA+ U 的方法调整带隙宽度是合理的.

表1 Zn_{1-x}Al_xO_{1-y}N_y ($x = 0.01852$, $y = 0.03704$; $x = 0.03125$, $y = 0.0625$) 结构优化后的折合晶体常数、总能量和形成能
Table 1. The lattice parameters, equivalent total energies and formation energies of Zn_{1-x}Al_xO_{1-y}N_y ($x = 0.01852$, $y = 0.03704$; $x = 0.03125$, $y = 0.0625$) after geometry optimized.

| 类型 | $a, c/\text{nm}$ | | 键长 (Al—N)/nm | V/nm^3 | E/eV | E_f/eV |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|---------------|-----------------|
| | 本文 | 文献 [15] | | | | |
| ZnO(单胞) | $a = 0.3298$ $c = 0.5318$ | $a = 0.3250$, $c = 0.5205$ | Zn—O 0.2004 | 0.05000 | -4295.00 | |
| ZnAlON(1) | $a = 0.3286$, $c = 0.5299$ | — | Al—N 0.1855 | 0.04956 | -4221.04 | -9.10 |
| ZnAlON(2) | $a = 0.3278$ $c = 0.5309$ | — | Al—N 0.1861 | 0.04938 | -4170.51 | -4.30 |

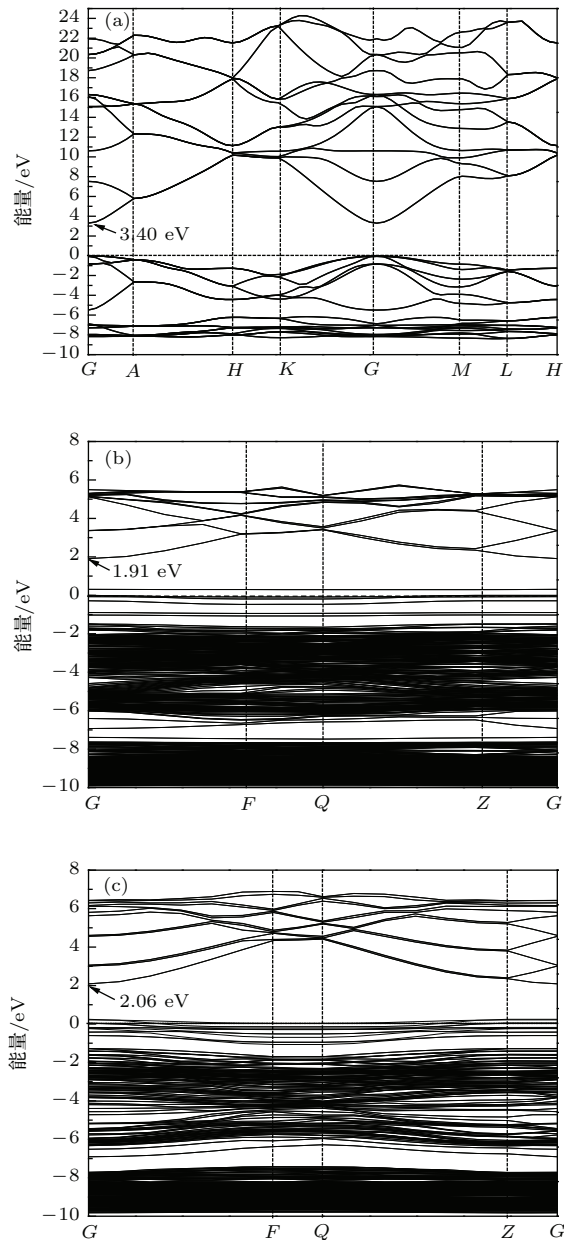


图2 能带结构分布 (a) ZnO; (b) ZnAlON(1); (c) ZnAlON(2)

Fig. 2. Band structure: (a) ZnO; (b) ZnAlON(1); (c) ZnAlON(2).

计算得出 ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的能带结构分布如图 2(b) 和图 2(c) 所示. 从图 2(a)—(c) 的能带结构分布可以看出, 未掺杂 ZnO 单胞、ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的最小光学带隙(最小光学带隙宽度是指费米能级到导带底的宽度)分别约为 3.4, 1.91 和 2.06 eV. 由图 2(b) 和图 2(c) 看出, N-2p 态在价带顶与 Zn-3d 态杂化耦合产生价带带尾现象(这在下面 3.3 节态密度分布分析图 3(b) 和图 3(c) 中很容易看出), 费米能级

均不同程度地深入到价带中形成了 p 型化的简并半导体, 这时电子吸收光能量从费米能级跃迁到导带底实现所需的最低能量. 由于掺杂体系的价带中费米能级的位置始终为能量零点, 因此, 确定最小光学带隙的宽度由导带底的位置来决定. 计算结果表明, 掺杂后比掺杂前的最小光学带隙变窄, 并且, 掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙变窄越减弱. 计算结果与实验结果变化趋势^[14]相符合.

3.3 态密度分析

本节分析未掺杂 ZnO 与所有掺杂体系的相对最小光学带隙宽度的变化机理. 计算得出未掺杂 ZnO 单胞分波态密度分布如图 3(a) 所示, ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的分波态密度分布如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 根据未掺杂 ZnO 的分波态密度图 3(a) 很容易看出, 导带主要由 Zn-4s 和 O-2p 电子态贡献, 导带底由 Zn-4s 态决定; 价带主要由上价带 O-2p 态和下价带 Zn-3d 态贡献, 价带顶由 O-2p 态决定. 导带底与价带顶间距形成带隙, 这与文献[18]的理论解释相符合. 掺入 Al-2N 以后, 由 3(a) 与图 3(b), (c) 比较很容易看出, 掺杂体系中 O-2p 轨道、N-2p 轨道和 Zn-4s 轨道杂化耦合作用(由于 Al-3p 轨道在导带中贡献很小, 图中未给出), 导致 Zn-4s 轨道电子向 N-2p 轨道转移, 导带底向低能方向移动, 导带底下移, 而费米能级位置始终为零不变, 所以, 掺杂体系最小光学带隙均变窄. 这是由于掺杂体系中施主 Zn 离子与受主 N 离子的强相互吸引力作用引起的. 这与施主-受主共掺理论^[19]解释相一致. 比较图 3(b) 与图 3(c) 很容易看出, 掺杂量越增加, 掺杂体系导带中的 Zn-4s 轨道由 13 个电子数减小到 6 个电子数; 价带中 N-2p 轨道由 9 个电子数减小到 4 个电子数. 即, 掺杂量越增加, 掺杂体系导带底向低能方向移动越减弱, 导带底下移越减弱, 最小光学带隙变窄越减弱. 这是由于掺杂体系中施主 Zn 离子与受主 N 离子的相互吸引力减弱引起的. 计算结果与实验结果变化趋势^[14]相符合. 其次, 与未掺杂 ZnO 的价带顶相比较, 图 3(b) 和图 3(c) 的价带顶附近主要由 O-2p 轨道和 N-2p 轨道杂化耦合作用, 形成了新的杂质带与价带相连, 产生了带尾效应. 掺杂体系费米能级均不同程度地深入到价带中形成了 p 型化的简并半导体.

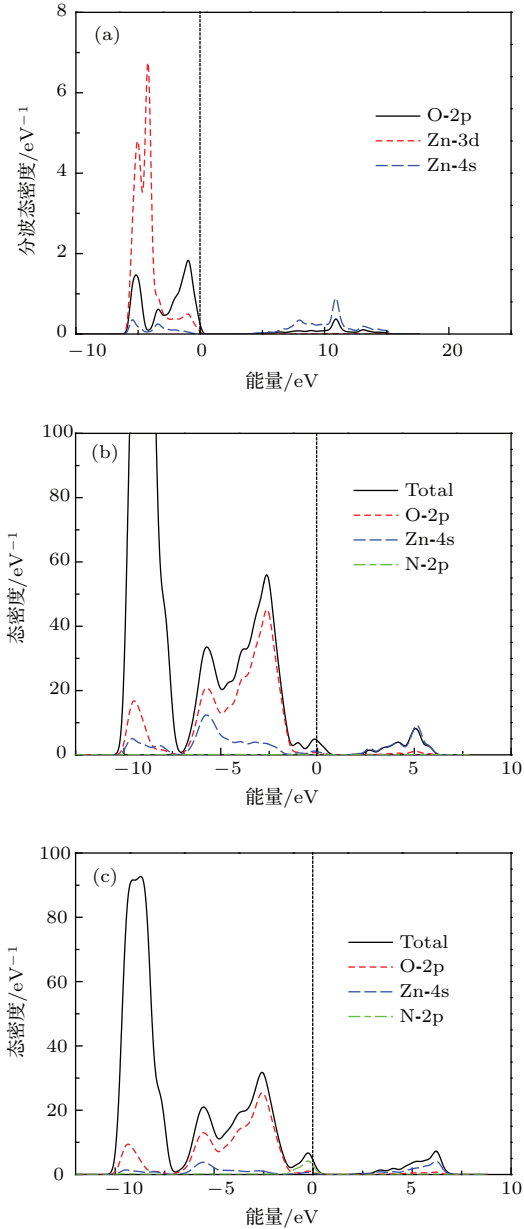


图3 态密度分布 (a) 未掺杂 ZnO; (b) ZnAlON(1) 超胞; (c) Zn_{0.96875}Al_{0.03125}O_{0.9375}N_{0.0625} 超胞
 Fig. 3. The partial density of states: (a) Undoped ZnO; (b) ZnAlON(1); (c) ZnAlON(2).

3.4 吸收光谱分析

利用 K-K (Kramers-Kronig) 色散关系可求出半导体的光学常数, 即, 介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$, 复介电常量的关系为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, 其中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$. 吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以用 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出. $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 以及 $\alpha(\omega)$ 关系如下:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{CV}(k)|^2$$

$$\times \delta(E_C^k - E_V^k - \hbar\omega) d^3k, \quad (2)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 = \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

式中, BZ 表示为第一布里渊区, 下角标 C 和 V 分别表示导带和价带, \hbar 为普朗克常量, k 为倒格矢, ω 为角频率, $|M_{CV}(k)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, E_C^k 和 E_V^k 分别是导带底和价带顶上的能级. 以上关系是研究吸收光谱的理论方法.

计算得出未掺杂 ZnO, ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的吸收光谱分布如图 4 所示. 由图 4 很容易看出, 两种掺杂体系与未掺杂 ZnO 相比较, 在波长为 300—800 nm 的范围内, 两种掺杂体系都发生了红移现象, 同时, 掺杂量越增加, 吸收光谱红移越减弱. 计算结果与实验结果变化趋势^[14] 相符合. 这对实现 Al-2N 共掺在 ZnO 中制备光催化剂有一定的理论指导作用.

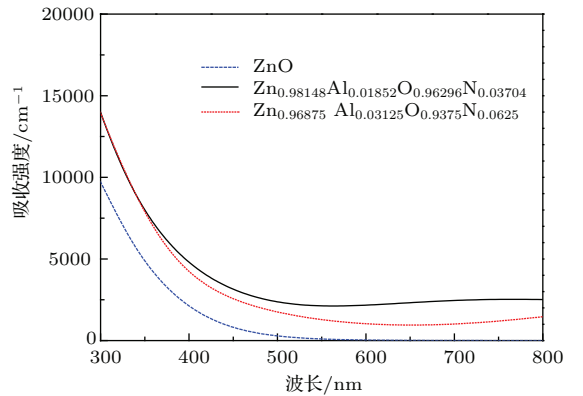


图4 掺杂前后 ZnO 的吸收光谱分布图

Fig. 4. Absorption spectra of the pure and doped ZnO.

3.5 问题分析

由于 ZnO 的尺度长短引起最小光学带隙的变化有一定的影响^[20], 所以, 文献^[13] 中 Al-2N 共掺在 ZnO 中采用的薄膜厚度为 200 nm, 不在纳米尺度范围内, 而文献^[14] 采用的薄膜厚度范围为 42.5—45 nm, 是纳米尺度范围内, 尺度效应引起宏观效应, 后者有量子尺度效应的影响. 二者之所以在相近掺杂量的条件下发生分歧, 主要是薄膜厚度不同引起的. 本文采用的掺杂体系是 1 nm 左右的尺度范围内, 与文献^[14] 的量子尺度效应相一致. 由于计算条件的限制, 无法实现与文献^[14] 相近的超晶格尺度范围内进行进一步验证, 本文只能实现

从半定量化看掺杂体系吸收光谱的变化趋势. 总之, 要想实现 Al-2N 共掺在 ZnO 中最小光学带隙变窄、掺杂体系发生红移的现象, 除了限制掺杂量外, 尺度长短也应限制.

3.6 简并 p 型化分析

由文献 [21] 可知, ZnO 半导体简并 p 型化的临界浓度由表达式 (5) 来决定:

$$a_{\text{H}} n_{\text{c}}^{1/3} = 0.2, \quad (5)$$

式中, a_{H} 是玻尔半径为 2.03 nm [22], n_{c} 是简并 p 型化临界浓度. 把已知数据代入 (5) 式中, 计算得出 $n_{\text{c}} = 9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 本文 ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞体浓度分别设 N_1 和 N_2 , 计算得出二者体浓度分别约为 2.2×10^{21} 和 $3.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 电离杂质浓度均超过 ZnO 半导体的简并 p 型化的临界浓度, 说明掺杂体系均产生了带尾效应. 这与能带结构和态密度分布中的计算结果相一致, 掺杂体系均是简并 p 型化的半导体.

3.7 有效质量和空穴浓度分析

根据空穴有效质量的表达式

$$\frac{1}{m_{\text{p}}^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\text{d}^2 E(\mathbf{k})}{\text{d}\kappa^2}, \quad (6)$$

式中, m_{p}^* 是价带顶空穴有效质量, \mathbf{k} 为波矢, $E(\mathbf{k})$ 波矢 \mathbf{k} 处所对应的能量, h 为 Planck 常数. 由图 2(b) 和图 2(c) 沿 G 方向对能量求二阶导数, 已知数据代入 (6) 式中, 计算得出 ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的空穴有效质量分别约为 $m_{\text{p}1}^* = 2.5 \times 10^{-30} \text{ kg}$ 和 $m_{\text{p}2}^* = 1.5 \times 10^{-30} \text{ kg}$. 结果表明, 掺杂量越增加, 掺杂体系空穴有效质量越减小. 由图 3(b) 和图 3(c) 总态密度分布中从费米能级到价带顶分别积分运算, 然后分别除以几何优化后的掺杂体系的总体积, 结果得出 ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的空穴浓度分别约为 $p_1 = 1.12 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $p_2 = 0.97 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 掺杂量越增加, 掺杂体系空穴浓度越减小. 计算结果与实验结果 [14] 变化趋势相符合.

3.8 迁移率和电导率分析

根据空穴迁移率的表达式

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_{\text{p}}^*}, \quad (7)$$

式中, μ_i 是空穴迁移率, q 是基本电荷量, τ_i 是弛豫时间. $\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}$, τ_i 与电离杂质浓度成反比, 与 T 温度的二分之三次方成正比. 把已知数据代入 (7) 式中, 计算得出 ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的空穴迁移率比值为 $\mu_1/\mu_2 = 1.04$. 结果表明, 虽然 Al-2N 掺杂量越变大, 空穴有效质量越变小, 但是掺杂体系的空穴有效质量越变小的变化比 Al-2N 掺杂量变大的变化慢, 所以, Al-2N 掺杂量越增加, 掺杂体系空穴迁移率越减小. 计算结果与实验结果 [14] 变化趋势相符合.

根据空穴电导率的表达式

$$\delta_i = p_i q \mu_i, \quad (8)$$

式中, δ_i 为电导率, 把已知数据代入 (8) 式中, 计算得出 ZnAlON(1) 和 ZnAlON(2) 超胞的空穴电导率比值为 $\delta_1/\delta_2 = 1.20$. 结果表明, 掺杂量越增加, 掺杂体系空穴电导率越减小. 计算结果与实验结果 [14] 变化趋势相符合. 这是由于根据 (8) 式可以看出, 电导率不仅与迁移率有关, 而且与自由空穴浓度有关, 电导率的变化是由自由空穴浓度和迁移率的变化综合引起的. 计算结果表明, 在本文限定的掺杂量范围内, 掺杂体系的空穴浓度越变小, 迁移率越变小, 电导率越变小. 这对低温的环境下设计和制备新型 Al-2N 共掺在 ZnO 中获得可以应用在低温端的温差发电功能材料的新型半导体材料有一定的理论指导作用.

4 结 论

用第一性原理研究了不同 Al-2N 对 ZnO 的光电性能的影响, 得出如下结论.

1) 在本文限定的掺杂量范围内, 掺杂体系的掺杂量越增加, 掺杂体系的体积越减小, 总能量越高, 稳定性越下降, 形成能越高, 掺杂越难; 所有掺杂体系均转化为简并 p 型化半导体; 掺杂体系最小光学带隙均变窄, 吸收光谱均红移, 同时发现掺杂量越增加, 掺杂体系最小光学带隙变窄越减弱, 吸收光谱红移越减弱. 计算结果与实验结果 [14] 变化趋势相符合.

2) 在本文限定的掺杂量范围内, 掺杂体系的掺杂量越增加, 掺杂体系空穴有效质量越减小, 掺杂体系空穴浓度越减小, 空穴迁移率越减小, 空穴电导率越减小, 掺杂体系导电性能越减弱. 计算结果与实验结果 [14] 变化趋势相符合.

参考文献

- [1] Bai L N, Sun H M, Lian J S, Jiang Q 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 117101
- [2] Li Z X, Rong Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 107703
- [3] Kalyanaraman S, Thangavel R, Vettumperumal R 2013 *J. Phys. Chem. Solid* **74** 504
- [4] Shet S, Ahn K S, Deutsch T, Wang H, Ravindra N, Yan Y, Turner J, Jassim M A 2010 *J. Mater. Res.* **25** 69
- [5] Saravanakumar B, Mohan R, Thiyagarajan K, Kim S J 2013 *J. Alloy. Compd.* **580** 538
- [6] Zhuge F, Zhu L P, Ye Z Z, Lu J G, Zhao B H, Huang J Y, Wang L, Zhang Z H, Ji Z G 2005 *Thin Solid Films* **476** 272
- [7] Bhuvana K P, Elanchezhyan J, Gopalakrishnan N, Balasubramanian T 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 2026
- [8] Lahmer M A, Guergouri K 2015 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **39** 148
- [9] Li H L, Lv Y B, Li J Z, Yu K 2014 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **27** 599
- [10] Yang P, Zhao Y F, Yang H Y 2015 *Ceram. Int.* **41** 2446
- [11] Li P, Deng S H, Li Y B, Huang J, Liu G H, Zhang L 2011 *Physica B* **406** 3125
- [12] Gao X Q, Guo Z Y, Zhang Y F, Cao D X 2010 *J. Lumin.* **31** 509 (in Chinese) [高小奇, 郭志友, 张宇飞, 曹东兴 2010 发光学报 **31** 509]
- [13] You Q H, Hua C, Hu Z G, Liang P P, Prucnal S, Zhou S Q, Sun J, Xu N, Wu J D 2015 *J. Alloy. Compd.* **644** 528
- [14] Lu H C, Lu J L, Lai C Y, Wu G M 2009 *Physica B* **404** 4846
- [15] Mapa M, Thushara K S, Saha B, Chakraborty P, Janet C M, Viswanath R P, Nair C M, Murty K V G K, Gopinath C S 2009 *Chem. Mater.* **21** 2973
- [16] Li M, Zhang J Y, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **527** 63
- [17] Na P S, Smith M F, Kim K, Du M H, Wei S H, Zhang S B, Limpijumnong S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [18] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 陈青云, 胡志刚, 董成军 2008 物理学报 **57** 6520]
- [19] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [20] Benramache S, Belahssen O, Arif A, Guettaf A 2014 *Optik* **125** 1303
- [21] Roth A P, Webb J B, Williams D F 1981 *Solid State Commun.* **39** 1269
- [22] Pires R G, Dickstein R M, Titcomb S L 1990 *Cryogenics* **30** 106

Effects of Al-2N doping on the photoelectric properties of ZnO*

Hou Qing-Yu^{1)†} Qu Ling-Feng¹⁾ Zhao Chun-Wang¹⁾²⁾

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

2) (College of Arts and Sciences, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

(Received 16 November 2015; revised manuscript received 17 December 2015)

Abstract

In a similar range of Al-2N doping amount to that in the present paper, the absorption spectra of ZnO doped system and two kinds of experimental results have been reported in the literature. However, there is no reasonable explanation for the absorption spectra of ZnO doped system. In order to solve the problem, all calculations in the present paper are carried out by the CASTEP tool in the Materials Studio software based on the first principal ultrasoft pseudopotential of the density functional theory, and the geometric structures of ZnO , $\text{Zn}_{0.98148}\text{Al}_{0.01852}\text{O}_{0.96296}\text{N}_{0.03704}$ and $\text{Zn}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ systems are constructed by first-principal. All the models are based on the optimization of the geometry structure. And the distribution of the band structure, the density of states and the absorption spectra of the doping system are calculated by the method of GGA+ U . The results indicate that in the range of the doping content restricted in the present paper, the bigger the doping amount of Al-2N, the smaller the volume of doped system is; the higher the total energy, the more the stability decreases; the higher the formation energy, the harder the doping becomes and the narrower the optical band gap of doped system. Meanwhile, the higher the Al-2N doping content, the narrower the optical bandgap of the doping system becomes, which suggests that the more significant the red shift of absorption spectrum of Al-2N doped ZnO system is. Therefore, the doped system is controlled within the doping content in experiment to obtain the narrow optical band gap and red shift in absorption spectrum in Al-2N doped ZnO, in addition to the control of lower nanoscale of Al-2N doped in ZnO. At the same time, all doping systems are p-type degenerated semiconductors. Then, the higher the Al-2N doping content, the smaller the relative concentration of free holes of doped system is; the smaller the hole effective mass, the lower the mobility is; the lower the hole conductivity, the worse the conductive property of doping system is. The calculated results are in agreement with the experimental results. The research shows that Al-2N co-doped ZnO can be a new type of semiconductor material, a functional material which is used at low temperature end of thermoelectric power generation.

Keywords: Al-2N doped ZnO, absorption spectrum, conductive property, first principals

PACS: 74.20.Pq, 74.25.Gz, 78.47.db

DOI: 10.7498/aps.65.057401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 11272142), the "Spring Sunshine" Project of Ministry of Education of China, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

† Corresponding author. E-mail: by050119@126.com