

ZnO 电子结构和 p 型传导特性的 第一性原理研究*

张金奎 邓胜华[†] 金 慧 刘悦林

(北京航空航天大学物理系, 北京 100083)

(2006 年 12 月 19 日收到, 2007 年 2 月 3 日收到修改稿)

基于密度泛函理论(DFT)框架下的第一性原理平面波超软赝势方法(USPP),对不同掺杂情况的 ZnO 晶体几何结构分别进行了优化计算,从理论上给出了 ZnO 的晶胞参数,得到了 ZnO 的总体态密度(TDOS)和氮原子 2p 态的分波态密度(PDOS).计算结果表明,原胞体积随着掺杂比例的提高而逐渐减小,将氮铝按照 2:1 的原子比例共掺可以使氮的掺杂浓度比只掺杂氮时明显提高,且随着铝在锌靶中掺入比例的增加,载流子迁移率提高,浓度增大,使得 p 型 ZnO 电导率提高,传导特性增强.

关键词:共掺, p 型传导, 态密度, 第一性原理

PACC: 7115H, 7115M

1. 引 言

ZnO 是一种具有纤锌矿结构的宽禁带半导体材料,室温下禁带宽度为 3.37 eV,激子结合能达 60meV^[1-6],具有良好的光电性能,因而是一种理想的短波长发光器件材料,在半导体技术诸多领域有着广阔的应用前景.在 ZnO 光电性能应用的研究中,制备结型器件是 ZnO 薄膜实用化的关键,p-n 结的研究成为该领域中的重要内容.因此,为了大规模地发展和利用 ZnO,获得低电阻的 p 型 ZnO 薄膜是必不可少的.

天然 ZnO 通常会产生氧空位和锌间隙原子,这些本征缺陷使 ZnO 呈 n 型导电性.而且通过掺杂 III A 族元素,如用 Al, Ga, In 替代 Zn 原子^[7],或者通过掺杂 VIIA 族元素^[8],如用 F 取代 O 原子,都可以得到高质量、高电导率的 ZnO 薄膜.但是由于 ZnO 中的氧空位和锌间隙原子这些本征施主缺陷会对受主产生高度自补偿作用,而且 ZnO 受主能级一般很深(氮除外),空穴不容易热激发进入价带,受主掺杂的固溶度很低,因此难以实现 p 型转变.尽管氮被认为是实现 p 型 ZnO 半导体的最理想的掺杂剂,但是

由于其固溶度同样很低,实际上也很难获得 p 型 ZnO 半导体.理论计算预测,通过施主(B, Al, Ga 等)受主(N, P, As 等)共掺杂技术,施主的引入可有效地改变受主的固溶度,因而可以较容易地实现 ZnO 的 p 型转变^[8].此外,相对而言,Al 具有比 Ga, In 等掺杂剂价格低廉、绿色环保等诸多优势,因此通过氮铝共掺实现 p 型转变,对于 ZnO 材料的应用将更具实际意义.

关于共掺 p 型 ZnO 的性质迄今尚未十分清楚,因此从理论上对其进行深入研究十分必要,且具有重要的意义.本文采用第一性原理 USPP 方法,在 DFT 的局域密度近似(LDA)下,对不同掺杂情况的 ZnO 电子结构进行了计算和分析,得到了有意义的结果.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构,所属空间群为 $P63mc$,对称性为 $C6v-4$,晶格常数实验值 $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.其中 c/a 为 1.602,比理想的六角柱紧堆积结构的 1.633

* 国家自然科学基金(批准号 50201002)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: shdeng@buaa.edu.cn

稍小.在 c 轴方向 $Zn-O$ 键为 0.1992 nm 在其他方向为 0.1973 nm ^[7] 其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成,其原胞构造如图 1 所示.

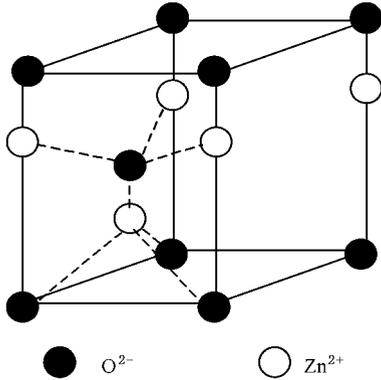


图 1 ZnO 原胞

2.2. 计算方法

共掺理论研究认为:将氮与铝按照 2:1 的原子比例掺入 ZnO 薄膜,其中一个氮原子位于铝的最近邻位置,与铝形成 N—Al 原子对,另一个氮原子位于铝的次近邻位置,此时系统能量最低,结构最稳定^[8,9].因此,在计算氮铝共掺时我们采用这种掺杂方法,其中 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 超晶胞结构如图 2 所示^[8].

本文的计算工作是利用 VASP^[10,11]软件完成的. VASP 是采用有限温度下的 LDA(用自由能作为变量)并对每一分子动力学(MD)步骤用有效矩阵对角方案 and 有效 Pulay 混合求解瞬时电子基态.这些技术可以避免原始的 Car-Parrinello 方法存在的一切问题,而后者是基于电子、离子运动方程同时积分的

方法.

计算中平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 515\text{ eV}$,采用 $4 \times 4 \times 4$ 的原点在 Γ 点的 Monkhorst-Pack 型自动生成网格.产生的网格是以倒格矢为单位的,特殊 K 点对全 Brillouin 求和,计算都在倒易空间中进行.总能计算中允许的误差取为 10^{-6} eV .

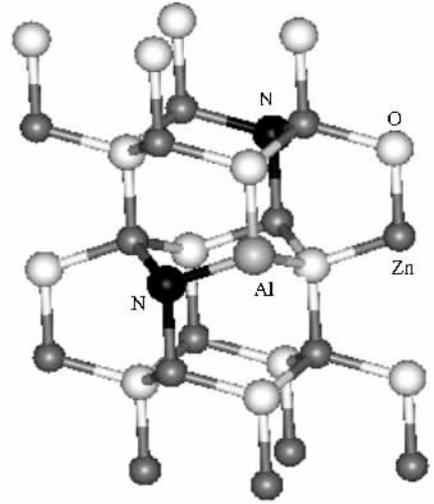


图 2 氧化锌超晶胞

3. 计算结果与讨论

3.1. 电子结构分析

为了研究掺杂对 ZnO 晶体结构的影响,本文计算了在几种不同掺杂情况下优化晶体结构以后得到的 ZnO 晶格常数、原胞体积、键长、氮氮间距、形成能及带隙宽度,如表 1 所示.

表 1 不同情况下 ZnO 晶格常数、原胞体积、离子键长、氮氮间距、形成能及带隙宽度比较

	Al 含量 /wt%	晶格常数 a /Å	晶格常数 c /Å	原胞体积 /Å ³	离子键长 /Å	氮氮间距 /Å	形成能 (eV/atom)	带隙宽度 /eV
pure: $2 \times 2 \times 2$	—	3.197	5.154	45.619	Zn—O: 1.95	—	-1.95	1.17
2N: $2 \times 2 \times 2$	0	3.180	5.197	45.516	Zn—N: 1.91	4.479	-1.50	1.06
2N, Al: $3 \times 3 \times 2$	1.17	3.200	5.132	45.510	Al—N: 1.80 Al—O: 1.80 Zn—N: 1.90	4.406	-1.85	1.06
2N, Al: $3 \times 2 \times 2$	1.77	3.189	5.161	45.453	Al—N: 1.81 Al—O: 1.80 Zn—N: 1.90	4.392	-1.84	1.06
2N, Al: $2 \times 2 \times 2$	2.69	3.179	5.164	45.194	Al—N: 1.82 Al—O: 1.80 Zn—N: 1.90	4.400	-1.78	1.06

从表 1 可以看出, 计算得到的纯 ZnO 晶格常数与实验数据($a = b = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.21 \text{ \AA}$)接近, 且表征材料属性的 c/a 比值与实验数据相符合. 利用优化得到的晶格常数, 我们计算出了五种不同掺杂情况下对应 ZnO 原胞的体积, 比较发现: 只掺入氮原子可使原胞体积较未掺杂时减小; 氮铝共掺使原胞体积进一步减小, 且随着掺杂比例的提高原胞体积逐渐减小. 比较计算得出的离子键长发现, 氮离子置换氧离子、铝离子置换锌离子后, $\text{Zn}-\text{N}$, $\text{Al}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{N}$ 的键长都较 $\text{Zn}-\text{O}$ 的键长减小, 我们认为可能是离子发生置换后, 由于体系内离子的相互作用强度发生变化, 导致离子键长减小, 这是原胞体积减小的主要原因.

另一方面, 我们计算得到的带隙宽度(见表 1)与文献 [7, 8] 的计算结果相符合, 比实验值偏低, 这是因为采用 LDA 方法都没有考虑电子的激发态, 致使带隙计算值偏低^[8]. 本文主要讨论电子的基态, 带隙宽度计算值偏低对我们的讨论结果影响很小.

3.2. 传导特性分析

图 3 和图 4 分别给出了不同掺杂情况下对应 ZnO 的 TDOS 和 PDOS, 通过比较各种态密度(DOS)图可以分析掺杂对 ZnO 传导特性的影响.

3.2.1. 氮掺杂对 ZnO 传导特性的影响

图 3(a)、图 4(a) 分别是只掺杂氮时 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 超晶胞的 TDOS 和 PDOS 图. 由图 3(a) 可知, 氮元素的掺杂导致在价带顶附近出现了多余的载流子——空穴, 图 4(a) 表明这些载流子主要是由氮原子的 $2p$ 态贡献的.

根据文献 [12] 所给出的形成能公式:

$$E_{\text{form}}^{AB} = E_{\text{total}}^{AB} - [cE_{\text{solid}}^A + (1-c)E_{\text{solid}}^B], \quad (1)$$

其中 E_{total}^{AB} 是化合物 AB 在平衡晶格常数下每个原子平均总能量, E_{solid}^A 和 E_{solid}^B 分别是两种单质在平衡晶格常数下的每个原子平均能量, c 是化合物中 A 的原子成分. 我们计算得到了不同情况下形成能, 如表 1 所示. 从表 1 中可以看到, 氮掺杂后体系形成能比未掺杂时有较大提高, 且两个氮原子之间有一定的距离 4.479 \AA . 上述现象表明: 由于强烈的受主-受主相互排斥作用致使氮氮结合性较差, 从而降低了氮掺杂的固溶度, 且导致氮原子不稳定, 掺杂浓度低, 传导特性不好^[8].

3.2.2. 氮铝共掺对 ZnO 传导特性的影响

由表 1 可见, 采用施主受主共掺后, 体系形成能

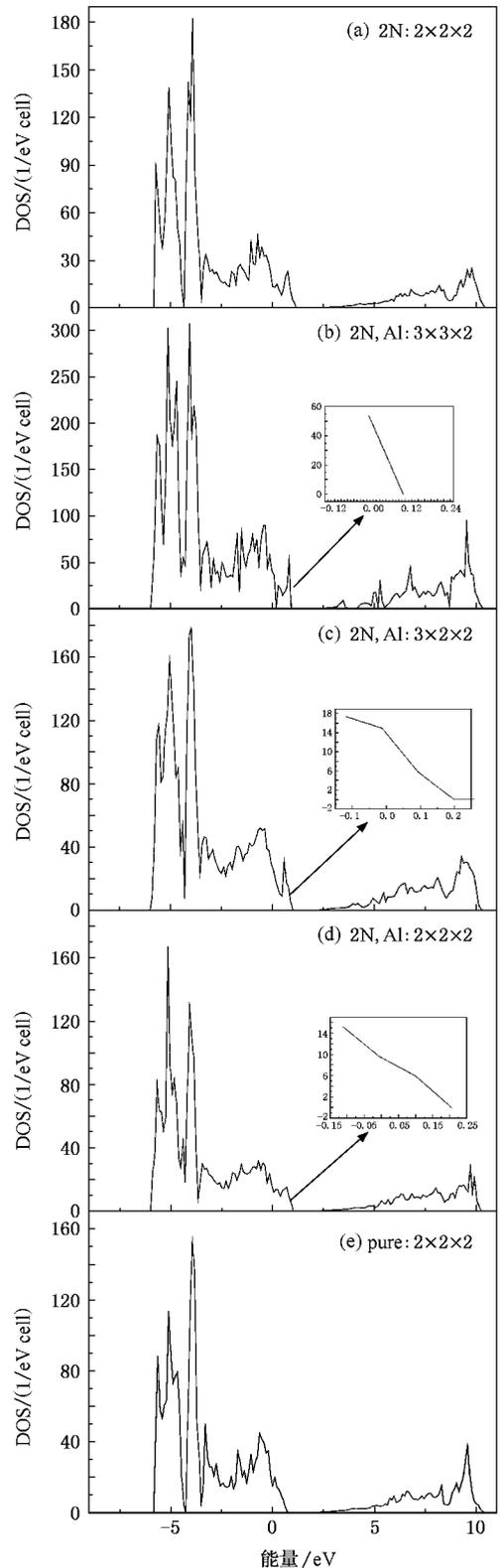


图 3 ZnO 总体态密度 (a) 0 wt% ($2\text{N}: 2 \times 2 \times 2$); (b) 1.17 wt% ($2\text{N}, \text{Al}: 3 \times 3 \times 2$); (c) 1.77 wt% ($2\text{N}, \text{Al}: 3 \times 2 \times 2$); (d) 2.69 wt% ($2\text{N}, \text{Al}: 2 \times 2 \times 2$); (e) 0 wt% (pure: $2 \times 2 \times 2$)

降低, 两个氮原子之间的距离减小, 表明其结合性增

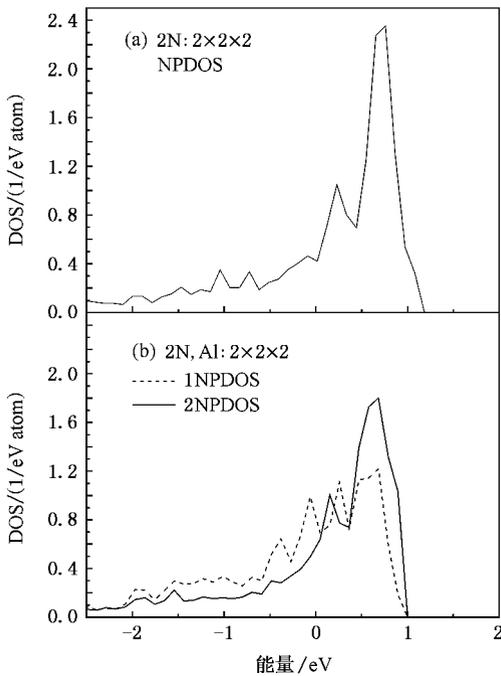


图4 氮 p 态分波态密度 (a) 2N:2×2×2;(b) 2N,Al 2×2×2 (虚线为铝近邻氮原子 PDOS,实线为铝次近邻氮原子 PDOS)

强.由图 3(b)–(d)也可看出,在价带顶附近同样出现了多余的载流子——空穴.图 4(b)表明这些载流子也主要是由氮原子的 2p 态贡献的,且由于施主电荷向受主转移,使得靠近施主的氮原子态密度向低能方向移动,同时由于受主之间的强相互作用使处于施主次近邻的氮原子态密度也向低能方向移动,表明体系受主能级降低^[8,9,13],载流子浓度得到提高^[14].

3.2.3. 铝在锌靶中含量对 ZnO 传导特性的影响

我们知道 p 型半导体材料的电导率 σ 与空穴载流子浓度 p_0 和空穴载流子迁移率 μ_p 成正比

$$\sigma = p_0 q \mu_p, \quad (2)$$

其中 q 为电子电荷.

空穴载流子迁移率 μ_p 与价带顶有效质量 m_{p^*} 成反比

$$\mu_p = q \tau_p / m_{p^*}, \quad (3)$$

这里 τ_p 为空穴平均自由时间, m_{p^*} 与带隙宽度成正

比、与价带顶曲率成反比.由表 1 可见,三种不同铝含量掺杂情况下带隙宽度没有发生变化,从图 3(b)–(d)中可以看出,随着铝在锌靶中掺入比例的提高,价带顶曲率逐渐增大,因此价带顶有效质量 m_{p^*} 逐渐减小,空穴载流子迁移率提高,因而使材料电导率提高.

表 2 列出了不同掺杂情况下 ZnO 费米能级位置.根据杂质半导体空穴浓度公式

$$p_0 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right), \quad (4)$$

(其中 n_i 为本征半导体载流子浓度, E_i 是本征半导体费米能级, E_F 为掺杂费米能级位置, T 为温度, k 为玻尔兹曼常数)知:共掺能有效提高载流子浓度,且随着铝在锌靶中掺入比例的提高,空穴载流子浓度变大,从而使材料电导率提高.

表 2 不同掺杂情况下 ZnO 费米能级位置

wt%	未掺杂 (E_i)	只掺氮	共掺 (1.7)	共掺 (1.7)	共掺 (2.0)
E_F/eV	1.16	0.8454	0.8352	0.8010	0.7972

4. 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法,对几种不同掺杂情况的 ZnO 晶体几何结构分别进行了优化计算,在本文研究范围内得到了如下结论:

1. 掺杂后, Zn—N, Al—O, Al—N 的键长都较 Zn—O 的键长减小,导致原胞体积减小,且随着掺杂比例的提高,原胞体积逐渐减小;
2. 只掺杂氮原子时,由于强烈的受主-受主相互排斥作用使体系形成能升高,氮原子不稳定,难以提高受主掺杂浓度,传导特性不好;
3. 将氮铝按 2:1 共掺能有效提高受主的掺杂浓度,且随着铝在锌靶中掺入比例的提高,载流子迁移率提高,浓度增大,使 p 型 ZnO 电导率增大,传导特性增强.

感谢吕广宏教授及侯柱峰博士的有益讨论.

- [1] Vaithianathan V , Lee B T , Kim S S 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043519
- [2] Xiu F X , Yang Z , Mandalapu L J , Zhao D T , Liu J L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252102
- [3] Kang S H , Hwang D K , Park S J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 211902
- [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] Wang Z J , Song L J , Li S C , Lu Y M , Tian Y X , Liu J Y , Wang L Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 2710
- [6] Xiong W , Zhao H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1061 (in Chinese) [熊稳、赵 铎 2007 物理学报 **56** 1061]
- [7] Zhang F C , Deng Z H , Yan J F , Wang X W , Zhang Z Y 2005 *Journal of Functional Materials* **36** 1268 (in Chinese) [张富春、邓周虎、阎军锋、王雪文、张志勇 2005 功能材料 **36** 1268]
- [8] Yamamoto T , Katayama-Yoshida H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [9] Özgür Ü , Alivov Ya I , Liu C , Teke A , Reshchikov M A , Doğan S , Avrutin V , Cho S J , Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [10] Kresse G , Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [11] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [12] Sahu B R 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **49** 74
- [13] Yamamoto T 2002 *Thin Solid Films* **420-421** 100
- [14] Yamamoto T , Katayama-Yoshida H 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L910

First-principle study on the electronic structure and p-type conductivity of ZnO *

Zhang Jin-Kui Deng Sheng-Hua[†] Jin Hui Liu Yue-Lin

(School of Science , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)

(Received 19 December 2006 ; revised manuscript received 3 February 2007)

Abstract

We have investigated the electronic structure of p-type ZnO by adopting the ab-initio study of plane wave ultra-soft pseudo potential technique based on the density function theory (DFT). The cell parameters , total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) of N atoms were obtained after optimizing the structure of ZnO . It was shown that the volume of the primitive cell decreases with increasing content of the dopant . The p-type conductivity was realized easily by codoping with N and Al in the ratio of 2 : 1 , compared with doping with N alone . As the doping proportion increases , the carrier concentration was increased and the mobility was enhanced , which leads to the improvement of the conductivity .

Keywords : codoping , p-type conductivity , density of states , first-principle

PACC : 7115H , 7115M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Granted No. 50201002).

[†] E-mail : shdeng@buaa.edu.cn