

Al-2N 高共掺浓度对 ZnO 半导体导电性能影响的 第一性原理研究*

侯清玉[†] 赵春旺 金永军

(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

(2009 年 2 月 5 日收到, 2009 年 2 月 20 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)框架下的第一性原理平面波超软赝势方法,在同等环境条件下,建立了不同大小的 ZnO 模型,在 ZnO 中对不同浓度的氮和铝原子进行了高掺杂,并对低温条件下高掺杂氮和铝原子的 ZnO 半导体进行了态密度计算,然后分别对进入价带的相对空穴数和空穴散射迁移率进行了计算,最后对电导率进行了类比,发现适量低浓度的高掺杂氮和铝原子会使 ZnO 半导体的导电性能增强.即在低温高掺杂氮和铝原子的条件下,ZnO 半导体的电导率不仅与掺杂氮和铝原子浓度有关,而且和进入价带的相对空穴数有关,和空穴散射的迁移率有关的结果,与实验结果对比分析,计算和实验结果相一致.

关键词: ZnO 半导体, 浓度, 电导率, 第一性原理

PACC: 7115A, 7115H, 7120F

1. 引言

ZnO 是一种直接宽禁带半导体光电材料,室温禁带宽度为 3.37 eV,自由激子结合能高达 60 meV,远大于 GaN 的 25 meV 和 ZnSe 的 22 meV. ZnO 薄膜制备温度低,价格低廉,可以用块体 ZnO 作为衬底,而且抗射线辐射性好,这些优点使得 ZnO 成为一种极具发展和应用潜力的半导体材料,有望在不久的将来取代 III-V 族半导体材料,在短波长发光二极管、激光器、探测器和太阳能电池等诸多领域得到应用^[1-3].但是,p 型 ZnO 制备的困难成为目前 ZnO 发展和应用的瓶颈.本征 ZnO 由于内部的大量施主型缺陷而呈 n 型导电性,采用 Al, Ga 等 III 族元素作为掺杂元素^[4-7],人们已经制备出了性能较好的 n 型 ZnO.但是,由于受主元素在 ZnO 中较低的固溶度、较深的受主能级、施主缺陷的自补偿等缘故,很难制备出优良的 p 型 ZnO.在所有 I 族和 V 族的受主元素中,氮被认为是最好的 p 型掺杂元素,一些研究组通过掺氮已经得到了 p 型 ZnO,但是氮浓度都较低,电阻率偏大,即使制备出了氮浓度很高、空穴浓度也很高的 p 型 ZnO,放置一段时间后,空穴浓度也会下

降,甚至转为 n 型.氮在 ZnO 中掺杂浓度低以及不稳定是由于氮的掺入会使 ZnO 薄膜的马德隆能升高^[8-11].而理论预测,如果受主和施主按 2:1 的原子比同时掺入 ZnO 中会降低马德隆能,这样可以大幅提升受主元素在 ZnO 中的掺杂浓度,并且掺杂后的 ZnO 性能稳定^[12,13].但是,受主和施主按 2:1 的原子比同时掺入 ZnO 中的导电性能研究报道很少,据文献^[14]报道: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.”该结果似乎说明空穴浓度越高电导率也越高.即铝和氮的掺杂浓度越高,电导率越高.实际上,我们认为这只是在温度较高轻掺杂时才成立,对低温高掺杂的 ZnO 简并半导体并不成立.同时我们用费米分布分析高掺杂简并半导体的电导率,文献^[14]用第一性原理研究 ZnO 的传导特性,从计算结果知道这是低温高掺杂的 ZnO 简并半导体的情况,这时量子效应显著,热效应不显著,而该文疏忽了此点,文献中用非简并半导体的玻尔兹曼分布规律分析高掺杂简并半导体的电导率,显然条件和结论不一致.因此,为了弄清问题,我们从低温高掺杂氮铝的范围进

* 国家自然科学基金(批准号:10862002)资助的课题.

[†] E-mail: by0501119@126.com

行了探究,得出 ZnO 半导体的电导率不仅与高掺杂铝和氮浓度有关,而且与进入价带的相对空穴数和电离杂质散射的空穴迁移率有关.同时发现了低温高掺杂铝和氮的 ZnO 中,适量地控制铝氮的低浓度能提高导电性.

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,属于 $P63mc$ 空间群,对称性为 $C6V-4$,晶格常数 $a = b = 0.325$ nm, $c = 0.521$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 其中 c/a 为 1.602,比理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小. c 轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm,其他方向为 0.1973 nm,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.我们计算所用的模型,分别为原胞、 $2 \times 2 \times 1$ 超胞和 $3 \times 2 \times 1$ 超胞.在 ZnO 超晶胞结构中一个铝原子取代一个锌原子,两个氮原子分别取代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.这样 ZnO 超晶胞结构($2 \times 2 \times 1$)的铝和氮总的掺杂浓度为 18.75%,而($3 \times 2 \times 1$)的铝和氮总的掺杂浓度为 12.5%.

2.2. 计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似(GGA)下的平面波赝势方法^[15-18],分别对不同浓度高掺杂铝和氮的 ZnO 模型的空穴进入价带的平均数进行了研究,计算采用非自旋极化处理,能量截断半径设为 340 eV.

3. 计算结果与讨论

3.1. 电导率分析

对计算模型分别进行了几何优化,对原胞进行了等价分析,计算后发现 ZnO 中的氧原子和锌原子都是等价的.对 ZnO 超晶胞结构($2 \times 2 \times 1$)和($3 \times 2 \times 1$)的计算模型中掺入氮原子和铝原子的相对位置影响也进行了系统的能量运算,得出最有可能掺入原子存在的位置,使系统能量最低,结构最稳定.经计算分别得出原胞、($2 \times 2 \times 1$)超胞和($3 \times 2 \times 1$)超

胞的总态密度 TDOS 如图 1—3 所示,其中 VB 代表价带, CB 代表导带.

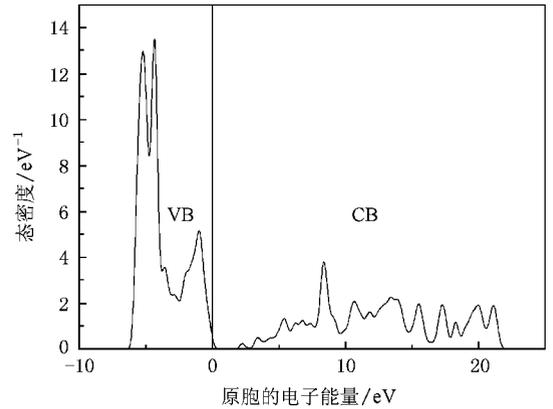


图1 ZnO 原胞的电子能量态密度分布

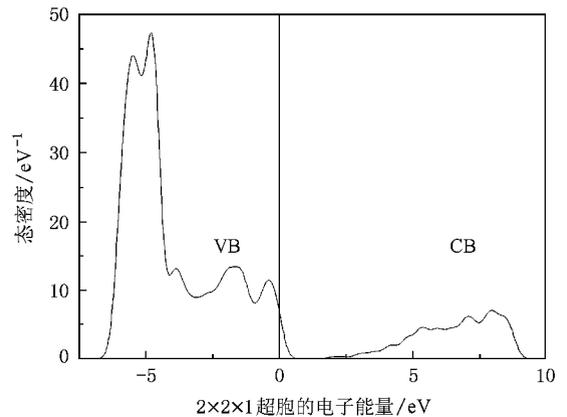


图2 ZnO $2 \times 2 \times 1$ 超胞的电子能量态密度分布

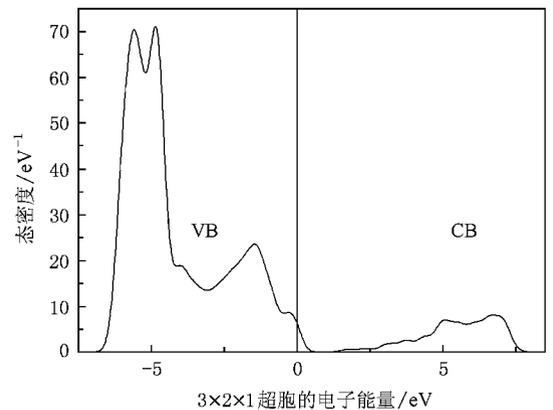


图3 ZnO $3 \times 2 \times 1$ 超胞的电子能量态密度分布

首先从总的态密度图中发现纯 ZnO 原胞(图 1)的费米面在价带顶附近,表现为绝缘体,和其他两种不同高掺杂铝和氮的 ZnO 的情况很容易区别,所以

图 1 没有必要深入讨论, 以下将重点讨论图 2、3 两种不同高掺杂铝和氮的 ZnO 超胞的导电能力.

从图 2、3 比较可以看出, 对不同高掺杂铝和氮的 ZnO 超胞, 它们的费米面有不同程度的差别, 说明进入价带的空穴数不同, 即空穴进入价带的平均占据面积的相对值不同, 对图 2 和图 3 的部分态密度经软件积分运算得出空穴进入价带的平均占据面积的相对值, 分别设 p_1 和 p_2 为对应的空穴数, 则 ($2 \times 2 \times 1$) 超胞 p_1 为 1.40625 ($3 \times 2 \times 1$) 超胞 p_2 为 1.26849.

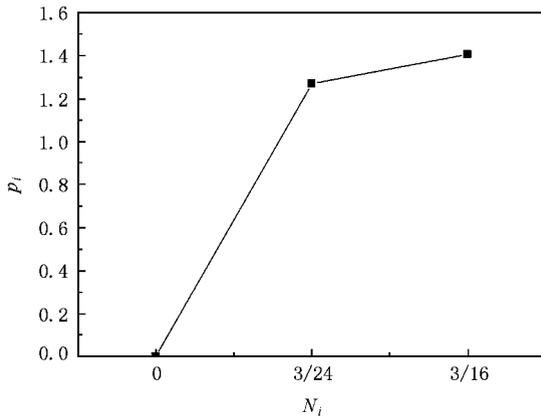


图 4 进入价带的空穴数与杂质浓度的关系

不同高掺杂铝和氮的 ZnO 超胞与进入价带的空穴数之间的关系如图 4 所示, p_i 表示空穴进入价带的相对空穴数, N_i 表示不同高掺杂铝和氮的浓度. 从图 4 中可以看出, 似乎掺杂铝和氮浓度越高进入价带空穴越多, 得出掺杂铝和氮浓度越高导电性能越好. 但是 ZnO 超胞在低温高掺杂铝和氮浓度的条件下, 实际上还要结合考虑迁移率对导电性能影响的这一重要因素, 才能得出较全面正确的结论.

我们研究的第一性原理是在低温条件下, 半导体 ZnO 散射是以电离杂质为主, 掺杂铝和氮杂质后, 使它们形成库仑势场, 库仑势场局部破坏杂质附近的周期性势场, 它就是使空穴散射的附加势场. 当空穴运动到电离杂质附近时, 由于库仑势场的作用, 就使空穴发生散射, 根据半导体理论知道: 浓度为 N_i 的电离杂质对载流子的散射概率 p_i 与温度的关系为

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

因为平均自由时间 τ 是散射概率的倒数, 则电离杂质的平均自由时间为

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

根据空穴迁移率公式

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_h^*}, \quad (3)$$

可以得到迁移率与平均自由时间成正比关系.

半导体物理^[19]中指出: 当杂质浓度为 10^{16} — 10^{18} cm^{-3} 时被认为是轻掺杂, 迁移率随杂质的变化不大, 可以认为是常数. 而我们研究的 ($2 \times 2 \times 1$) 超胞和 ($3 \times 2 \times 1$) 超胞的杂质浓度, 计算得到分别为 1.559×10^{22} 和 $1.019 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. 二者的杂质浓度都远超过轻掺杂的杂质浓度, 说明掺入的氮和铝原子在我们建立的 ZnO 超胞模型中是高掺杂的. 由于属于高掺杂的半导体, 预测迁移率随掺杂浓度的增加应将显著下降.

由于氮和铝原子掺杂后 ZnO 半导体是 p 型半导体, 则空穴电导率公式为

$$\sigma_i = \frac{p_i q^2 \tau_i}{m_h^*}, \quad (4)$$

其中, q 是空穴的电量, m_h^* 是空穴质量. 由于同等环境条件下, 温度一定, 我们只要比较二者的电导率的比值, 就能阐明 ZnO 氮和铝杂质浓度对导电性能的影响. 令 σ_1 为 ZnO 超胞 $2 \times 2 \times 1$ 的空穴电导率, σ_2 为 ZnO 超胞 $3 \times 2 \times 1$ 的空穴电导率, 则

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\frac{p_2 q^2 \tau_2}{m_h^*}}{\frac{p_1 q^2 \tau_1}{m_h^*}} = \frac{1.26849 \times 24}{1.40625 \times 16} \approx 1.35306. \quad (5)$$

由此我们可以发现 ZnO 氮和铝杂质浓度低的 $3 \times 2 \times 1$ 超胞电导率约为 ZnO 氮和铝杂质浓度高的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞的 1.35306 倍. 因此, 我们得出结论: $\sigma_2 > \sigma_1$, ZnO 在高浓度氮和铝杂质掺杂的低温范围内, 浓度越低越容易导电, 电导率越高. 此结论和 Zhu 等^[20]的实验结果相一致. 显然文献 [14] 中没有涵盖这一内容. 即低温高掺杂的简并半导体和温度较高轻掺杂非简并半导体的机理不完全一样, 不能混淆, 要区别处理.

3.2. 简并化分析

除原胞外, 从图 2 和图 3 中发现, 二者的费米面都进入了价带. 根据半导体物理理论可知: 费米能级与价带能级重合或在价带顶之下, 就说明费米能级进入了价带, 说明 p 型掺杂水平很高, 以及价带顶附近的量子态基本上已被空穴所占据. 而价带中的空穴数目很多 $[1 - f(E)] \ll 1$ 的条件不能满足了. 进

入价带的空穴产生量子效应,满足费米分布,遵循泡利不相容原理.这时不能再应用玻尔兹曼分布函数,而必须用费米分布函数来分析价带中的空穴统计分布问题.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.因此我们现在研究的 ZnO 氮和铝高掺杂半导体是 p 型简并半导体.

4. 结 论

ZnO 在低温氮和铝高掺杂 p 型简并半导体的条

件下,电导率不仅与氮和铝原子的浓度有关,而且和进入价带的相对空穴数有关,和电离杂质散射的迁移率有关.计算后发现 ZnO 在低温高掺杂 p 型简并半导体的条件下,氮和铝原子的浓度越低越好,能很好地改进 p 型 ZnO 半导体的导电性能,能显著提高导电性,与实验结果对比分析,计算结果和实验结果相一致.

- [1] Bagnall D M ,Chen Y F ,Zhu Z ,Yao T ,Koyama S ,Shen M Y ,Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [2] Ryu Y R ,Kim W J ,White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **19** 419
- [3] Aoki T ,Hatanaka Y ,Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
- [4] Oh H J ,Jeong Y ,Suh S J 2003 *J. Phys. Chem. Solid* **64** 2219
- [5] Takahashi H ,Fujimoto K ,Konno H 1984 *J. Electrochem Soc.* **131** 1856
- [6] Wilhelmsen W ,Hurlen T 1987 *J. Electrochim Act.* **32** 85
- [7] Shikanai M ,Sakairi M ,Takahashi H 1997 *J. Electrochem Soc.* **144** 2756
- [8] Kobayashi A ,Sankey O F ,Dow J D 1983 *Phys. Rev. B* **28** 946
- [9] Yamamoto T ,Katayama Yoshida H 2000 *J. Cryst. Growth* **552** 214
- [10] Zeuner A ,Alves H ,Sann J ,Kriegseis W ,Neumann C ,Hofmann D M ,Meyer B K ,Hoffmann A ,Haboeck U ,Straßburg M ,Kaschner A 2004 *Phys. Status Solidi. C* **1** 731
- [11] Cheng S Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5040
- [12] Yamamoto T ,Katayama-Yoshida H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [13] Özgür Ü ,Alivov Ya I ,Liu C ,Teke A ,Reshchikov M A ,Doğan S ,Avrutin V ,Cho S J ,Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [14] Zhang J K ,Deng S H ,Jin H ,Liu Y 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]
- [15] Ska K Z 2001 *Thin Solid Films* **391** 229
- [16] Segall M D ,Lindan P J D ,Probert M J ,Pickard C J ,Has-nip P J ,Clark S J ,Payne M 2002 *J. Phys. Cond. Mat.* **14** 2717
- [17] Marlo M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [18] Yanfa Y ,AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204.1
- [19] Liu E K ,Zhu B S ,Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi 'an :Xi 'an Jiaotong University Press) p102 (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 102 页]
- [20] Zhu G 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

First-principles study on the effects of the concentration of Al-2N high codoping on the electric conducting performance of ZnO^{*}

Hou Qing-Yu[†] Zhao Chun-Wang Jin Yong-Jun

(*Department of Physics , School of Science ,Inner Mongolia University of Technology ,Hohhot 010051 ,China*)

(Received 5 February 2009 ; revised manuscript received 20 February 2009)

Abstract

Under the same condition ZnO models with different sizes are proposed by using the plane wave ultra-soft pseudopotential technique based on the density functional theory (DFT). Al and N with different concentrations are heavily doped in ZnO semiconductor and the density of states of Al and N doped ZnO is calculated by DFT method under the condition of low temperature. The relative average number of holes and the scattering mobility of holes in the valence band are calculated. We find that heavily doping of Al-2N atoms with low concentration can enhance the conducting of ZnO ,which means that the conductivity of ZnO semiconductor is related with not only the concentration of heavy doped Al and N ,but also the relative average number of holes and the scattering mobility of holes in the valence band. The calculated results agree with the experimental results.

Keywords : ZnO semiconductor , concentration , conductivity , first principles

PACC : 7115A , 7115H , 7120F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10862002).

[†] E-mail : by0501119@126.com