

Al 掺杂 ZnO 粉体的第一性原理计算及微波介电性质

黄云霞[†] 曹全喜 李智敏 李桂芳 王毓鹏 卫云鸽

(西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

(2009 年 3 月 8 日收到, 2009 年 4 月 13 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了本征 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 的能带结构和介电常数, 又采用固相反应法在 600 °C 保温 1.5 h 分解得到 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 粉体. X 射线衍射 (XRD) 对所得粉体的结构进行表征, X 射线光电子谱 (XPS) 对掺入的 Al 的形态进行分析, 矢量网络分析仪在 8.2—12.4 GHz 测试样品的微波介电性能. 结果表明, Al 掺杂后 ZnO 的晶胞体积基本不变, 费米能级进入导带. 实验所得粉体均具有 ZnO 的纤锌矿结构, Al 是以替位杂质的形式进入 ZnO 晶格. 实验与计算结果相比, 都表现出 Al 掺杂后 ZnO 的介电函数比未掺杂时增大的趋势.

关键词: Al 掺杂 ZnO, 介电性质, 能带结构, 第一性原理

PACC: 7740, 7125, 7120F

1. 引 言

ZnO 是一种纤锌矿结构的直接带隙半导体, 室温时禁带宽度为 $E_g = 3.4$ eV. 由于它在紫外波段存在受激发射而成为重要的光电材料引起人们的极大关注^[1-3], 目前已在太阳能电池、紫外半导体激光器和透明导电薄膜等方面得到广泛应用^[4-6]. ZnO 具有较高的热稳定性和化学稳定性, 易于掺杂其他元素, 形成性能更为优良的材料, 近年来成为备受瞩目的研究热点. 邹璐等^[7]通过对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的结构与光学性能的研究, 发现掺 Mg20% 时薄膜的带边紫外发射峰蓝移 0.4 eV. 靳锡联等^[8]采用第一性原理计算发现 Mg 掺杂后 ZnO 禁带宽度随 Mg 浓度增大而增大, 并分析了禁带宽度增大的原因以及光致发光谱随 Mg 浓度增大不断蓝移的微观机理. 在 ZnO 中添加诸如 Al 的 IIIA 族元素杂质, 能显著降低 ZnO 的电阻系数到大约 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级^[9-11], 降低 Madelung 能^[12], 改善其导电性能, 并使其光学吸收边蓝移^[13]. 张富春等^[14]通过第一性原理计算, 掺杂 IIIA 族元素的 ZnO 电导率提高, 光学带隙展宽, 且向低能方向漂移, 可作为优良的透明导电薄膜材料. 另外在 ZnO 中掺入过渡金属原子形成稀磁半导体材料, 由于磁性离子局域磁矩与能带电子自旋存

在交换作用, 通过改变磁性离子掺杂浓度和载流子浓度就可能控制其光、电、磁性质^[15]. Ueda 等^[16]用脉冲激光沉积法制备了分别掺 Co, Ni, Mn, Cr 的 ZnO 薄膜, 发现只有掺 Co 的 ZnO 薄膜具有室温磁性. 刘学超等^[17]通过固相反应的方法制备了掺 Co 的 ZnO, 发现其表现为顺磁性.

上述文献^[7-17]报道的关于 ZnO 掺杂的研究侧重于其光学性能和磁性能的改善和提高方面, 尤其对 IIIA 族以及过渡金属元素掺入 ZnO 后引起的电子结构的变化对光学性能的影响研究很多^[18-21], 但是掺杂后由于电子结构变化而对微波介电性质的影响报道的较少. ZnO 是极性晶体, 当掺入 Al 时形成 n 型半导体, 在外加电场的作用下, 极性物质会产生极化, 晶体内的弱束缚电子会形成电子松弛极化和损耗, 使得样品具有一定的介电常数和介电损耗性能^[22], 可将它用于微波吸收领域.

本文采用第一性原理超软赝势法, 计算了本征 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 的能带结构和介电常数, 又采用固相反应法分别制备了纯 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 粉体, 用 XRD 对样品的结构进行表征和晶格常数的分析, 与计算结果进行比较. XPS 对进入 ZnO 晶格的 Al 的形态进行分析, 最后在 8.2—12.4 GHz 频率范围测试样品的微波介电性能, 与计算结果进行比较.

[†] 通讯联系人, E-mail: yxhuang@mail.xidian.edu.cn

2. 实验和计算方法

2.1. 模型构建和计算方法

ZnO 是六角纤锌矿结构,空间群为 $P63_{MC}$ 。Zn 的六角密堆积和 O 的六角密堆积在 c 轴方向反向嵌套。晶格常数 $a = 0.3249$ nm, $c = 0.521$ nm, $\alpha = \beta =$

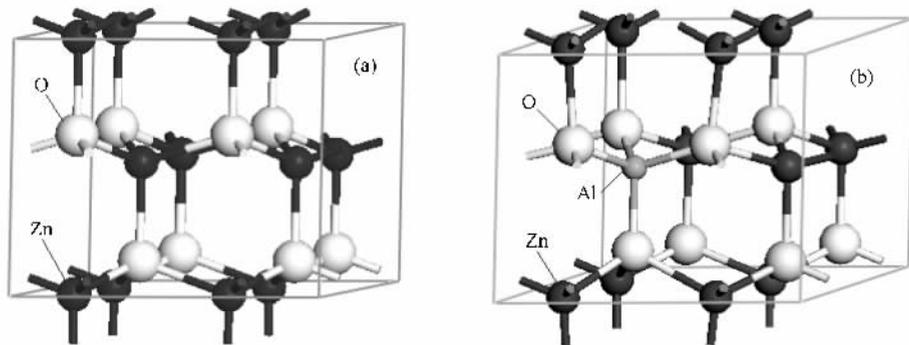


图1 (a) ZnO 超晶胞(2×2×1)(b)一个 Al 取代一个 Zn 的 ZnO 超晶胞(2×2×1)

本文的计算是在 Materials Studio 3.2 软件包中的 CASTEP 总能计算程序下进行的。CASTEP 是一个基于密度泛函理论(density functional theory)结合平面波赝势方法的从头量子力学计算程序。计算中采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 来处理电子间的交换关联能,电子波函数则通过平面波基矢组展开,并采用超软赝势(ultrasoft pseudopotential)来描述离子实与价电子之间的相互作用势,选取 O、Zn、Al 各原子价电子组态分别为 $O-2s^2 2p^4$, $ZnO-3d^{10} 4s^2$, $Al-3s^2 3p^1$ 。

基本参数设置为平面波截断能 $E_{cut} = 300$ eV,总能量和电荷密度在对 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案, k -points 的选取为 $4 \times 4 \times 4$,自洽收敛精度为 2×10^{-6} eV/atom。

2.2. 粉体的制备和表征

分别称取 Al 掺杂量为 0 mol%、12.5 mol% 的 Al (NO_3)₃·9H₂O 和 Zn(NO_3)₂·6H₂O,并与一定量的 NH₄HCO₃ 一同置于研钵中,加入 20 ml 无水乙醇进行研磨,研磨 2 h 待反应结束后,将样品烘干,得到白色前驱体粉末。在 600 °C 煅烧温度下保温 1.5 h 对前驱体进行热处理,得到白色的 ZnO 及 Al 掺杂 ZnO 粉体。

采用 DX-1000 型(丹东方圆公司)X 射线衍射仪对样品的物相结构进行分析,Axis Ultra(Kratos,

90° , $\gamma = 120^\circ$ 。Zn 原子位于 4 个相邻 O 原子形成的四面体间隙,O 原子的排列情况与 Zn 相似。

本文中 ZnO 的超晶胞共包含 16 个原子,其中 8 个 O 原子,8 个 Zn 原子,是 ZnO 原胞在其基矢 a 、 b 方向上分别扩展一个单位得到的 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞,如图 1(a)所示。Al 原子掺杂是在 ZnO 超晶胞中用一个 Al 原子替代一个 Zn 原子,如图 1(b)所示,掺杂浓度为 12.5 mol%。

UK)X 射线光电子谱对掺杂元素的价态进行表征,AV3618 型(中电集团第 41 研究所)矢量网络分析仪,在 8.2—12.4 GHz 的频率范围,测试样品的微波介电性能。

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构优化

首先对本征 ZnO 的超晶胞进行几何结构的优化,确定晶格常数 a 和 c ,在此基础上进行下一步的计算。根据超晶胞能量与体积关系的最小化原理得到本征 ZnO 晶格常数,为了分析 Al³⁺ 掺杂对 ZnO 电子结构的影响,计算了 Al³⁺ 掺杂 ZnO 的晶格常数,与未掺杂 ZnO 的晶格常数进行比较,计算结果见表 1。从表中可以看出,Al³⁺ 的掺入基本没有改变 ZnO 的晶胞体积。Al 的离子半径为 0.053 nm,比 Zn 的离子半径 0.074 nm 小得多,当离子半径小的 Al 取代离子半径大的 Zn 时,形成的 Al—O 键也小于 Zn—O 键。根据量子化学理论随着 Al 的引入晶胞体积应该减小。但是由于 Al 离子对 Zn 离子的替代,使得 Al 离子多余正电荷之间相互排斥作用增大,系统能量升高而引起体积增大^[23],在这两个因素作用下,总效果是 Al³⁺ 掺杂后 ZnO 的晶胞体积变化不大。

表 1 本征 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 晶格常数计算值

晶格常数	ZnO	Al 掺杂 ZnO
a/nm	0.3296	0.3276
c/nm	0.5318	0.5316
c/a	1.632	1.623
V_0/nm^3	0.0500	0.0493

3.2. XRD 分析

图 2 是 600 °C 煅烧温度下保温 1.5 h 获得的 ZnO 与 12.5 mol% Al 掺杂 ZnO 粉体的 XRD 图谱. 可以看出, 前驱体在 600 °C 均分解生成纤维镍矿结构的 ZnO, Al 掺杂并未改变 ZnO 的晶体结构, 也未观察到任何其他杂相的衍射峰, 只是掺杂后衍射峰强度减弱, 半高宽展宽, 这是由于掺杂后样品呈多晶结构, 晶粒减小引起的. 根据 Scherrer 公式计算的 ZnO 的平均粒径为 43.9 nm, Al 掺杂 ZnO 的平均粒径为 20.7 nm. 根据实验的 XRD 分析计算的样品的晶格常数的实验值见表 2. 从表中可以看到, Al 掺杂前后 ZnO 的晶胞体积基本没有变化, 这个与计算结果相符.

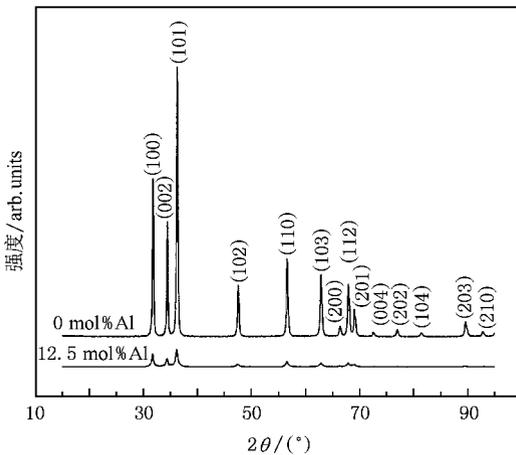


图 2 600 °C 保温 1.5 h 所得样品的 XRD 图谱

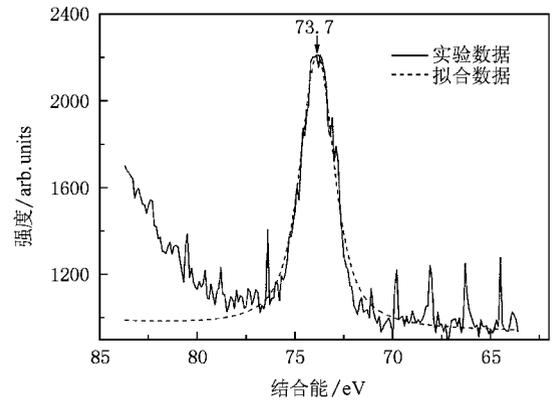
表 2 本征 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 晶格常数实验值

晶格常数	ZnO	Al 掺杂 ZnO
a/nm	0.3247	0.3253
c/nm	0.5202	0.5210
c/a	1.602	1.602
V_0/nm^3	0.0475	0.0478

3.3. XPS 分析

图 3 是 600 °C 煅烧温度下保温 1.5 h 获得的

12.5 mol% Al 掺杂 ZnO 粉体的 Al 的 $2p_{3/2}$ 的 X 射线电子谱图. 从图中可以看到, 经过高斯拟合后, Al_{2p} 光电子峰具有较高的对称性, 并且只有一个峰, 其结合能为 73.7 eV, 与标准的 Al_2O_3 的结合能相比, 可以知道, 在该样品中 Al 主要是以 Al_2O_3 的形式存在, 亦即掺杂后 Al 是以离子的形式替代了 Zn^{2+} , 形成了替位式的掺杂, 这与计算所建立的模型相符. 根据 XPS 的定量分析, 实验中进入 ZnO 的 Al^{3+} 含量约为 7.28 mol%.

图 3 掺杂后 Al 的 $2p_{3/2}$ 的 XPS 图

3.4. 本征 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 的能带结构

本征 ZnO 与 Al 掺杂 ZnO 的能带结构如图 4 所示. 图中 0 eV (虚线) 处为费米能级, 费米能级之上是本征 ZnO 的导带, 之下是其价带, 价带顶和导带底之间发生电子跃迁在 k 值为 Γ 点的位置, 故本征 ZnO 是典型的直接带隙氧化物半导体. 室温时 ZnO 的禁带宽度为 3.4 eV, 由图 4(a) 看到计算所得禁带宽度 E_g 为 0.9230 eV. 这是因为在 GGA 模型中, 由于激发态电子之间的关联作用被低估, 从而使得禁带宽度计算值远小于实验值^[24]. 由图 4(b) 可知, 由于 Al 的掺入, 使得 ZnO 的电子结构发生变化, 费米能级 (虚线所示) 由本征态时位于价带顶移动进入导带, ZnO 成为 n 型掺杂半导体材料.

在交变电场作用下, 介质的介电常数是复数, 即

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

其中实部 ϵ' 表示介质在外电场作用下的极化程度, 虚部 ϵ'' 反映了介质的损耗.

从能带结构的分析可知, 掺杂后 Al^{3+} 取代了 ZnO 晶格中的部分 Zn^{2+} , 施主杂质 Al-3p 态贡献的电子使得导带底存在大量的过剩电子, 并使晶体内

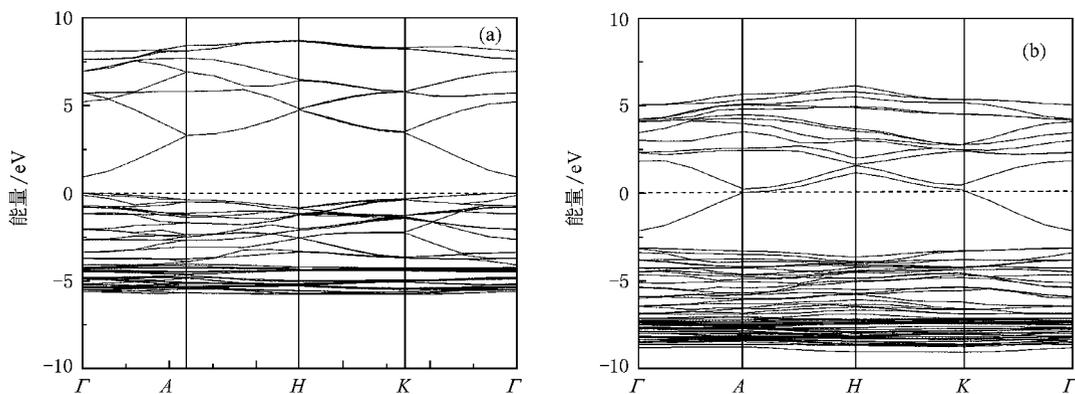


图4 (a)本征 ZnO 的能带结构 (b) Al 掺杂 ZnO 的能带结构

部的载流子——电子浓度增加,处于 ZnO 晶格 Zn^{2+} 位置上的 Al^{3+} 在其附近束缚着一个过剩电子,在外加交变电场的作用下,束缚在 Al^{3+} 周围的电子要克服一定的势垒不断地往复运动造成松弛极化和损耗^[25].另外,载流子的定向漂移,在介质中形成传导电流,传导电流以热的形式耗散,电导损耗增加^[25-27].由于以上的因素,导致 Al^{3+} 掺杂 ZnO 的 ϵ' 与 ϵ'' 增大.

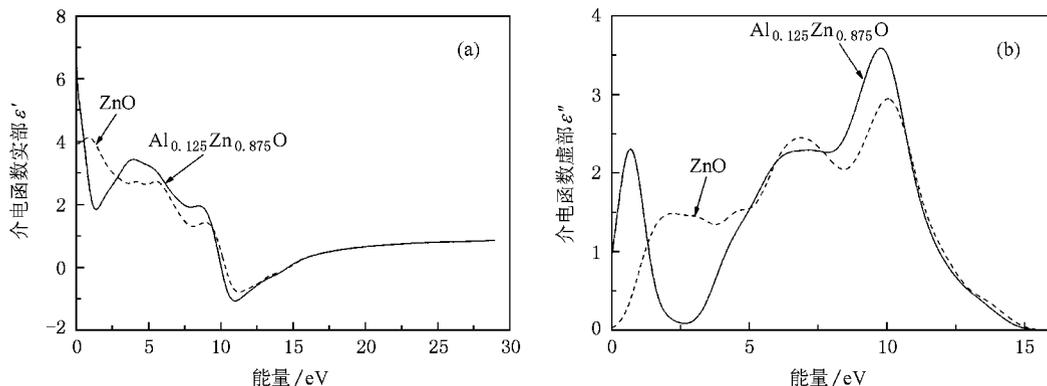
3.5. 第一性原理计算介电常数

图 5 是由第一性原理计算所得 ZnO 和 Al^{3+} 掺杂 ZnO 的介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 随能量变化的曲线.从图中可以看到,在能量较低时,即图 5(a)中在 0—0.54 eV,图 5(b)中在 0—1.32 eV 时, Al^{3+} 掺杂 ZnO 的 ϵ' 和 ϵ'' 均比未掺杂时增大, ZnO 的 ϵ' 约为 4,

ϵ'' 在 0—1 之间变化,掺杂后 ZnO 的 ϵ' 增大到 4—6, ϵ'' 增大到 1—2.3.

3.6. Al 掺杂 ZnO 的介电性质

为了检验上述计算结果,我们通过实验测试了 Al^{3+} 掺杂前后 ZnO 在 8.2—12.4 GHz 频率范围,即 3.39×10^{-5} — 5.13×10^{-5} eV 范围的 ϵ' 和 ϵ'' 的变化情况, Al^{3+} 掺杂前后 ZnO 在 8.2—12.4 GHz 频率范围内的介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 随频率的变化曲线如图 6 所示.从图中可以看出,样品的 ϵ' 及 ϵ'' 随频率的增加呈波浪状变化,且未掺杂 ZnO 的 ϵ' 在 2.45—2.59, ϵ'' 在 0—0.1 之间变化, Al^{3+} 掺杂后 ZnO 的 ϵ' 及 ϵ'' 均比未掺杂时增大, ϵ' 增加到 2.6—2.88, ϵ'' 增加到 0.1—0.26.

图5 Al 掺杂前后 ZnO 的介电常数与能量的关系曲线 (a)介电常数实部 ϵ' ; (b)介电常数虚部 ϵ''

实验与计算结果相比,都表现出 Al^{3+} 掺杂后 ZnO 的介电函数比未掺杂时增大的趋势,但实验值较计算值偏小.这是因为,在计算模型中 Al^{3+} 的掺杂浓度是 12.5 mol%,但是在实验中实际掺入 ZnO 晶格的 Al^{3+} 浓度大约是 7.28 mol%,几乎是理论浓

度的一半多,这样导致了计算值与实验值的偏差.

4. 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超

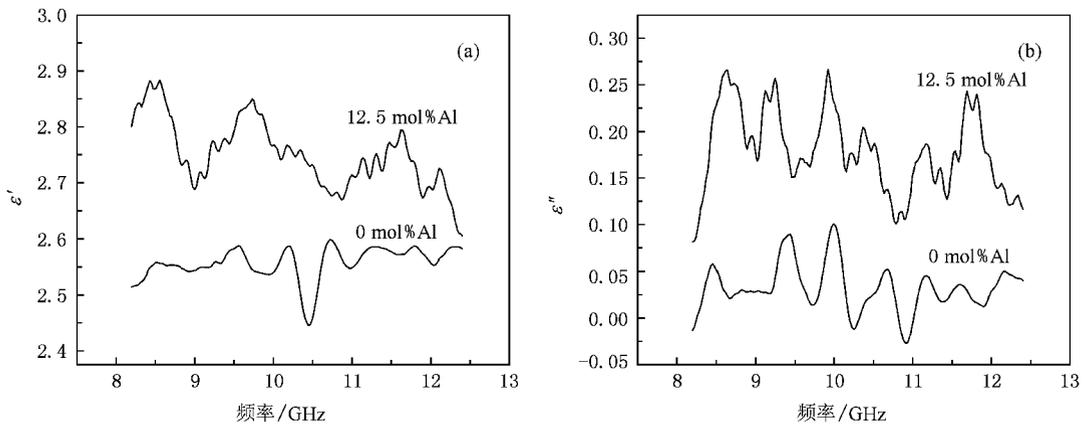


图6 Al 掺杂 ZnO 和未掺杂 ZnO 的介电常数与频率的关系曲线 (a) 介电常数实部 ϵ' ; (b) 介电常数虚部 ϵ''

软势方法, 计算了本征 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 的能带结构和介电常数, Al 的掺入导致 ZnO 的费米能级进入导带. 又采用固相反应法制备了纯 ZnO 和 Al 掺杂 ZnO 粉体, 经结构优化和实验的 XRD 分析, Al 掺杂

后 ZnO 的晶胞体积基本不变, 且 Al 是以离子形态在 ZnO 中形成替位式掺杂. 实验与计算结果相比, 都表现出 Al^{3+} 掺杂后 ZnO 的介电函数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 比未掺杂时增大的趋势.

- [1] Service R F 1997 *Science* **276** 895
- [2] Tian Z R, Voigt T A, Liu J, McKenzie B, McDermott M J, Cygan R T, Criscenti L J 2003 *Nature Materials* **2** 821
- [3] Liu H X, Zhou S M, Li S Z, Hang Y, Xu J, Gu S L, Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智、杭寅、徐军、顾书林、张荣 2006 物理学报 **55** 1389]
- [4] Bar M, Reichardt J, Grimm A, Ktschau I, Lauer mann I, Rahne K, Sokoll S, Lux S M C, Fischer C H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 5370221
- [5] Zhou X, Wang S Q, Lian G J, Xiong G C 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [6] Li S C, Liu J Y, Lu Y M, Song L J, Tian Y X, Wang L Y, Wang Z J 2006 *Chin. Phys.* **15** 2710
- [7] Zou L, Wang L, Huang J Y, Zhao B H, Ye Z Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 935 (in Chinese) [邹璐、汪雷、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 **52** 935]
- [8] 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]
- [9] Minami T, Nanto H, Takata S 1984 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **23** L280
- [10] Hu J, Gordon R G 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 880
- [11] Sato H, Minami T, Takata S, Miyata T, Ishii M 1993 *Thin Solid Films* **236** 14
- [12] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H 2001 *Physics B* **302-303** 155
- [13] Xu Z Q, Deng H, Xie J, Li Y 2005 *Chin. J. of Liquid Crystals and Displays* **20** 503 (in Chinese) [徐自强、邓宏、谢娟、李燕 2005 液晶与显示 **20** 503]
- [14] Zhang F C, Deng Z H, Yan J F, Yun J N, Zhang Z Y 2005 *Elec. Comp. & Mater.* **24** 4 (in Chinese) [张富春、邓周虎、阎军锋、允江妮、张志勇 2005 电子原件与材料 **24** 4]
- [15] Ohno H 1999 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** 110
- [16] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [17] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang H W, Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超、施尔畏、宋力昕、张华伟、陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [18] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈琨、范广涵、章勇 2008 物理学报 **57** 1054]
- [19] Bi Y J, Guo Z Y, Sun H Q, Lin Z, Dong Y C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7800 (in Chinese) [毕艳军、郭志友、孙慧卿、林竹、董玉成 2008 物理学报 **57** 7800]
- [20] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [21] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [22] Zhang L, Zhou W C, Chen H L, Tang L, Luo F, Zhu D M 2007 *Journal of Shaanxi University of Science & Technology* **25** 36 (in Chinese) [张玲、周万城、陈黄鹂、唐玲、罗发、朱冬梅 2007 陕西科技大学学报 **25** 36]
- [23] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu-Mihaila D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675

- [24] Vispute R D , Talyansky V , Choopun S , Sharma R P , Venkatesan T , He M , Tang X , Halpern J B , Spencer M G , Li Y X , Salamanca-Riba L G , Iliadis A A , Jones K A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 348
- [25] *South China University of Technology* 1980 *Physics Properties of Ceramics Materials* (Beijing : The Construction Industry of China Press) 134 (in Chinese) [华南工学院 1980 陶瓷材料物理性能 (北京 : 中国建筑工业出版社) 第 134 页]
- [26] Li J D , Lei D M 1992 *Dielectric Materials Physics and Application* (Guangdong : Zhongshan University Press) 35 (in Chinese) [李景德、雷得铭 1992 电介质材料物理和应用 (广东 : 中山大学出版社) 第 35 页]
- [27] Li H R 1990 *Introduction to dielectric physics* (Chengdu : Chengdu University of Science and Technology Press) 138 (in Chinese) [李翰如 1990 电介质物理导论 (成都 : 成都科技大学出版社) 第 138 页]

First-principles calculation of microwave dielectric properties of Al-doping ZnO powders

Huang Yun-Xia[†] Cao Quan-Xi Li Zhi-Min Li Gui-Fang Wang Yu-Peng Wei Yun-Ge

(School of Technical Physics , Xidian University , Xi 'an 710071 , China)

(Received 8 March 2009 ; revised manuscript received 13 April 2009)

Abstract

The band structure and dielectric properties of the pure ZnO and the Al-doped ZnO were studied by using a first-principle ultrasoft pseudopotential approach of the plane wave based on the density functional theory. The pure ZnO and the Al-doped ZnO powders were prepared via the solid state reaction at 600°C with holding time of 1.5 h. The prepared powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The dielectric parameters were determined by the vector network analyzer in the frequency range of 8.2—12.4 GHz. Results show that the volume of super-cell has no obvious change and the Fermi energy level is introduced into conduction band through introducing Al ions. XRD patterns indicate that all the samples have pure wurtzite structure of ZnO. It is found that Al ions form the substitutional impurity in ZnO crystal according to the result of XPS. The experimental results show that both the real part ϵ' and imaginary part ϵ'' of permittivity of the samples are increased by Al doping , in agreement with the result of calculation.

Keywords : Al-doped ZnO , dielectric properties , band structure , first-principles

PACC : 7740 , 7125 , 7120F

[†] Corresponding author. E-mail : yxhuang@mail.xidian.edu.cn