

Al 高掺杂浓度对 ZnO 导电性能影响的 第一性原理研究*

侯清玉[†] 赵春旺 李继军 王 钢

(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

(2010 年 4 月 27 日收到; 2010 年 7 月 16 日收到修改稿)

采用密度泛函理论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, 建立了未掺杂和三种不同浓度的 Al 原子取代 Zn 原子的 $Zn_{1-x}Al_xO$ 模型, 然后分别对模型进行了几何结构优化、总态密度分布和能带分布的计算. 结果表明: ZnO 高掺杂 Al 的条件下, 随掺杂 Al 原子浓度增大, 进入导带的电子增多, 电子迁移率减小, 电导率减小, 导电性能减弱; 但是随高掺杂 Al 的浓度减小, 反而使电子迁移率增大, 电导率增大, 导电性能增强. 计算得到的结果与实验中 Al 原子掺杂浓度 $x \geq 0.02$ 的变化趋势相一致.

关键词: Al 高掺 ZnO, 电导率, 浓度, 第一性原理

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

1. 引 言

ZnO 是带隙宽 3.37 eV 的半导体材料^[1], 与其他光电子材料相比: 具有低介电常量、大光电耦合率、高的化学稳定性、优良的压电、光电特性以及很高的激子结合能 (60 meV), 因此在光电领域方面具有广泛的应用前景.

目前, 张金奎等^[2]用第一性原理研究 Al 和 N 共掺 p 型 ZnO 的电子结构和传导特性. 侯清玉等^[3]用第一性原理研究 ZnO 高共掺 Al 和 N 的浓度对导电性能的影响. 尽管掺杂各种原子对 ZnO 进行了大量的理论和实验研究^[4-14], 但是确切的 Al 高掺杂 ZnO 的导电性能的认识, 仍存在着分歧. 文献^[15]中指出: “通过第一性原理计算, 得出高掺杂 Al 原子浓度越高, ZnO 的导电性能越强的结论”. 追根溯源, 该结论欠妥. 对此问题引起了作者的极大兴趣, 和文献^[15]相同的高掺杂 Al 原子浓度范围内取不同掺杂浓度模型, 然后对不同掺杂浓度 $Zn_{1-x}Al_xO$ 的导电性能进行了第一性原理研究, 通过对电导率的类比, 得出了有意义的结论.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

计算所用的理想模型 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6v-4$. 分别采用纯单胞 ZnO ($1 \times 1 \times 1$) 模型; 一个 Al 原子替换一个 Zn 原子的 ($4 \times 3 \times 2$) 超晶胞模型; 一个 Al 原子替换一个 Zn 原子的 ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞模型; 一个 Al 原子替换一个 Zn 原子的 ($2 \times 2 \times 1$) 超晶胞模型进行计算. 由于考虑对称性、稳定性和计算速度, 在计算时对每个模型替换原子尽量选定在中央对称的位置上, 对应的 x 值分别为 0, 0.0208, 0.0625 和 0.125. 本文对纤锌矿结构 $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x = 0, 0.0208, 0.0625$ 和 0.125) 合金进行了系统的导电性能的第一性原理研究. 明确指出的是因建模而替代位掺杂, 对纤锌矿结构没有相变的影响.

2.2. 计算方法

本文采用密度泛函理论 (density functional

* 国家自然科学基金 (批准号: 11062008), 内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目 (批准号: NJ10073) 内蒙古工业大学科学研究计划 (批准号: ZD200916), 内蒙古自然科学基金 (批准号: 2010MS0801) 资助的课题.

[†] E-mail: by0501119 @ 126. com

theory, DFT) 框架下的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 平面波赝势方法^[16], 用 PBE 泛函描述. 所选赝势为超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, USP). 用于构建赝势的电子组态分别为 $Zn3d^{10}4s^2$, $Al3s^23p^1$, $O2s^22p^4$. 计算在不固定任何参数下的几何优化, 并且把能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为 2.0×10^{-5} eV/atom; 作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV/nm, 内应力不大于 0.1 GPa, 公差偏移为 0.0002 nm; 布里渊区 k 点的选取分别为 $9 \times 9 \times 6$, $2 \times 3 \times 2$, $4 \times 4 \times 2$ 和 $4 \times 4 \times 5$ 对应于 x 为 0, 0.0208, 0.0625 和 0.125 的超晶胞模型. 计算设为非自旋极化处理, 能量截断半径为 340 eV. 用第一性原理对其模型进行总态密度分布和总能带分布的研究. 通过软件 OriginPro7.5 的积分以及沿特定 G 方向求二阶导数运算, 得出相对电子数、电子有效质量, 再结合迁移率公式, 归纳得出类

比电导率, 阐明了高掺杂 Al 原子 $Zn_{1-x}Al_xO$ 超胞的导电性能问题.

3. 计算结果与讨论

3.1. 几何结构优化分析

几何结构优化后折合的晶胞参数和总能量见表 1, 从表 1 中看出 Al^{+3} 的掺入对 ZnO 晶胞体积影响不是很大. Al 离子半径 0.053 nm 要比 Zn 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, 根据量子化学理论知道: 随着 Al 的引入晶体体积应该减小. 由于替位掺杂, 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, 引起体积增大^[17], 因此两种因素影响下, 掺杂后和掺杂前的体积变化不是很大.

表 1 结构优化后 $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=0, 0.0208, 0.0625, 0.125$) 合金的折合晶胞参数和总能量

合金	ZnO	$Zn_{0.9792}Al_{0.0208}O$	$Zn_{0.9375}Al_{0.0625}O$	$Zn_{0.875}Al_{0.125}O$
$a, b, c/\text{nm}$	$a = b = 0.3298, c = 0.5318$	$a = b = 0.3294, c = 0.5314$	$a = b = 0.3296, c = 0.5308$	$a = b = 0.3249, c = 0.5205$
V/nm^3	0.0500	0.0502	0.0497	0.0479
E/eV	-4311.517	-4241.917	-4104.286	-3897.34

其次, 分别对掺杂前 ZnO 的 Zn 和 O 原子的相同原子电荷量进行比较. 计算结果表明: 同种原子电荷量相同, 说明同种原子是等价的. 然后对取代 Zn 原子掺杂 Al 原子 ($x = 0.0208, 0.0625, 0.125$) $Zn_{1-x}Al_xO$ 超胞模型分别进行了相对位置确定的计算. 根据能量最低原理, 从计算结果中分别确定三种超胞模型中最有可能掺入 Al 原子存在的位置, 使其系统能量最低, 结构最稳定. 对掺杂量 Al 原子 ($x = 0, 0.0208, 0.0625, 0.125$) 晶体分别进行总态密度的计算, 计算结果如图 1—3 所示. VB 表示价带, CB 表示导带.

从图 1 中发现未掺杂 ZnO 晶胞的费米能级在价带顶附近, 按一般的定义费米能级在禁带的中部附近, 而该软件定义费米能级在价带顶部, 即图中零点为费米能级^[18].

由图 2—4 对比看出, 高掺杂 Al 原子不同浓度的 ZnO 超胞的费米面进入导带程度不同, 表明不同导带中进入相对电子数肯定不同. 根据图 2—4 中的导带内占据电子的部分态密度图分析, 用 OriginPro7.5 软件积分运算可得到电子进入导带的相对电子数. 为了区分方便, 设 $Zn_{0.9792}Al_{0.0208}O$ 超胞

的导带内相对电子数设为 n_1 , 计算结果为 0.62469; $Zn_{0.9375}Al_{0.0625}O$ 超胞的导带内相对电子数设为 n_2 , 计算结果为 0.93993; $Zn_{0.875}Al_{0.125}O$ 超胞的导带内相对电子数设为 n_3 , 计算结果为 1.01182. 为了研究方便, 横轴表示 Al 原子的掺杂量; 纵轴表示进入导带的相对电子数. 由图 5 分析得出: 高掺杂 Al 原子浓度越大, 导带内占据的相对电子数越多.

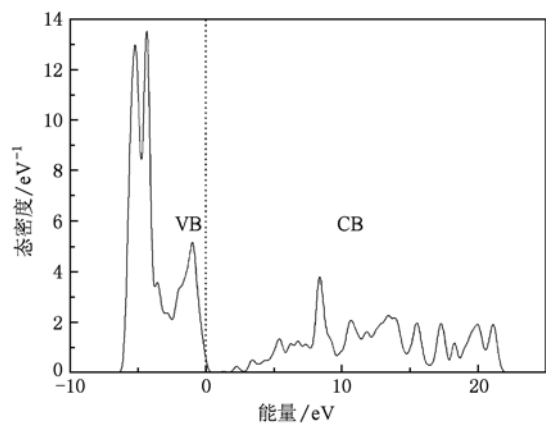


图 1 未掺杂 ZnO 晶胞的总态密度分布

文献[15]指出: 当 Al 原子掺杂浓度越高时,

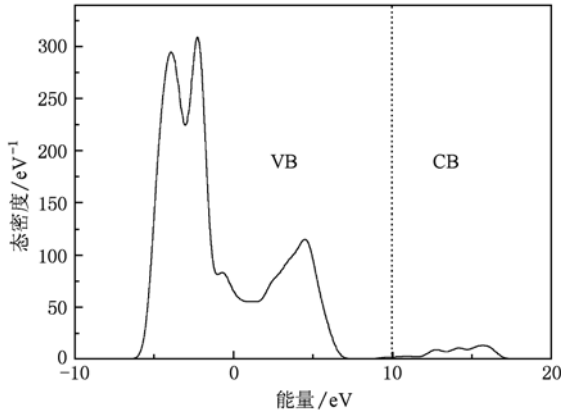


图2 掺杂 Al 原子后 Zn_{0.9792}Al_{0.0208}O 超胞的总态密度分布

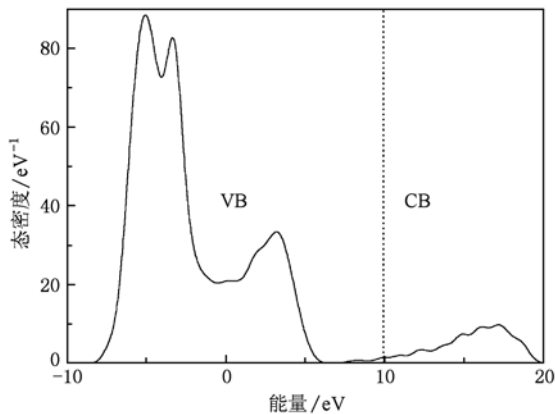


图3 掺杂 Al 原子后 Zn_{0.9375}Al_{0.0625}O 超胞的总态密度分布

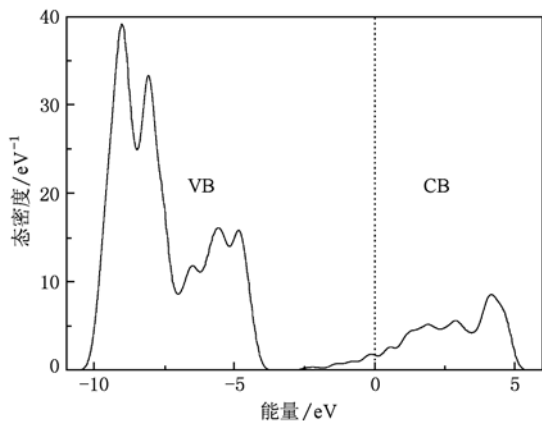


图4 掺杂 Al 原子后 Zn_{0.875}Al_{0.125}O 超胞的总态密度分布

Zn_{1-x}Al_xO 超胞导带内进入的相对电子数越多,电导率越高.但是,我们知道高掺杂 Al 原子浓度的条件下,电导率除了受相对电子数影响以外,还受电子迁移率和有效质量的影响,不能不考虑.根据

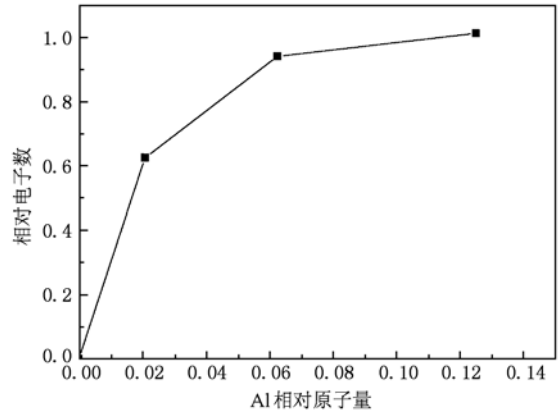


图5 Zn_{1-x}Al_xO 超胞导带内进入的相对电子数和 Al 原子掺杂量的关系

CASTEP 软件的特点,用第一性原理研究时,设置温度为低温 0 K. 根据半导体理论知道,这时晶体散射以电离杂质为主.因此,必须把进入导带内相对电子数和电子迁移率以及有效质量对 ZnO 导电性能的影响全面考虑进去,才能得出正确的结论.

3.2. 迁移率分析

因为电离杂质散射的影响与掺杂浓度有关.掺杂原子量越多,电子和电离杂质相遇而被散射的机会也就越多.设电离掺杂浓度为 N_i ,电离杂质对载流子的散射概率为 P_i ,温度为 T ,三者的关系为

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

由于弛豫时间 τ_i 和散射概率成反比关系,因此

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

根据电子迁移率 μ_i 与弛豫时间成正比,则

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

由(2)和(3)式得,在温度和电子有效质量一定的高掺杂量 Al 原子的条件下,ZnO 半导体的迁移率 μ_i 跟电离杂质浓度 N_i 成反比关系.

3.3. 莫特相变分析

半导体物理中指出:“当杂质浓度数量级小于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是低掺杂,杂质浓度对迁移率影响可以忽略不计,迁移率是常数;当杂质浓度的数量级大于或等于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是高掺杂的半导体,杂质浓度对迁移率的影响很大,迁移率不是常数^[19]”. Zn_{0.9792}Al_{0.0208}O 超胞、Zn_{0.9375}Al_{0.0625}O 超胞和 Zn_{0.875}Al_{0.125}O 超胞经几何优化后,发现三者的体浓度约为 $8.30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $2.50 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 5.07

$\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 证明三者的杂质浓度都是高掺杂的. 根据莫特相变理论, 当施主高掺杂浓度数量级大于或等于 10^{18} cm^{-3} 时, $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ 半导体发生金属化的莫特相变. 从图 2—4 中发现费米能级都进入了导带, 同样表明 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ 是 n 型高掺杂简并半导体, 理论和计算结果相一致.

3.4. 电导率分析

在低温环境条件下, 当 ZnO 掺杂 Al 原子后, Al 原子作为施主杂质电离后变为一个带正电的离子. 在电离施主周围形成一个库仑势场, 这一库仑势场局部地破坏了杂质附近的周期性势场, 它就是电子散射的附加势场. 当电子运动到电离杂质附近时, 由于库仑势场的作用, 使电子运动的方向发生改变, 以速度 v 接近电离杂质, 而以 v' 离开, 十分类似 α 粒子在原子核附近的散射, 这是产生电阻的来源. 在理想完全规则排列原子的周期势场中, 电子将处于确定的 k 状态, 不会发生跃迁, 因此, 也就没有电阻可言. 根据固体物理电子散射理论和量子力学微扰跃迁理论推导出掺杂后 ZnO 半导体的电导率公式为

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

其中, n_i 是进入导带的相对电子数, q 是电子的电量, m_e^* 是电子的有效质量. 为了讨论方便, 首先假定不同掺杂量 Al 原子 ZnO 半导体的电子有效质量为不变量, 后面再考虑有效质量变化对电导率的影响, 最后归纳整理相对电子数、电子迁移率和有效质量共同影响下的 ZnO 半导体电导率的变化规律. 根据本文建模的实际情况出发, 只要比较 ZnO 掺杂量最高的和掺杂量最低的 Al 原子对电导率的影响, 就能阐明有效质量一定的条件下, 掺杂后超胞模型的导电性能强弱的问题. 为区别方便, 设 $\text{Zn}_{0.9792}\text{Al}_{0.0208}\text{O}$ 超胞的电子电导率为 σ_1 ; $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 超胞的电子电导率为 σ_3 . 现把已知数据代入下面的公式:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_3} = \frac{\frac{n_1 q^2 \tau_1}{m_e^*}}{\frac{n_3 q^2 \tau_3}{m_e^*}}, \quad (5)$$

计算结果为 $\frac{\sigma_1}{\sigma_3} = \frac{0.62469 \times 96}{1.01182 \times 16} \approx 3.70435$. 因此, 我们很容易得出结论: 如果有效质量一定的条件下, $\sigma_1 > \sigma_3$, 即在高掺杂 Al 原子的条件下, ZnO 半导体高

掺杂浓度越低电导率越高的规律. 和 Nunes 等^[20] 和 Lee 等^[21] 的实验中掺杂浓度增加到 $x \geq 0.02$ 的变化趋势相一致.

下面再进一步考虑有效质量对电导率的影响, 才能全面准确说明高掺杂 Al 原子浓度对 ZnO 电导率的影响.

3.5. 有效质量分析

根据 $\text{Zn}_{0.9792}\text{Al}_{0.0208}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 超胞模型的能带分布计算结果, 得出三者的能带分布如图 6—8 所示. 从图中很容易看出; ZnO 半导体中掺杂 Al 原子浓度越大, 得出最小带隙越宽 ($0.71 \text{ eV} < 0.80 \text{ eV} < 0.92 \text{ eV}$). 根据文献[2]报道: 有效质量与带隙宽度成正比. 因此 ZnO 半导体中掺杂 Al 原子浓度越大, 带隙宽度越大, 有效质量越大. 由上述电导率公式(4)可知, 如果其它物理量不变, 有效质量越大, 电子迁移率就越小, 电导率就越小,

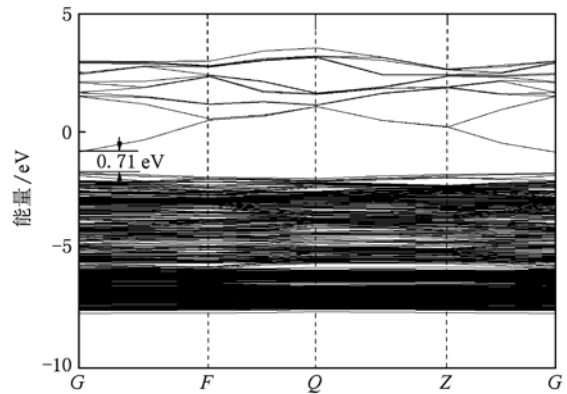


图6 Al 原子掺杂量 $x = 0.0208$ 的 $\text{Zn}_{0.9792}\text{Al}_{0.0208}\text{O}$ 超胞的能带分布

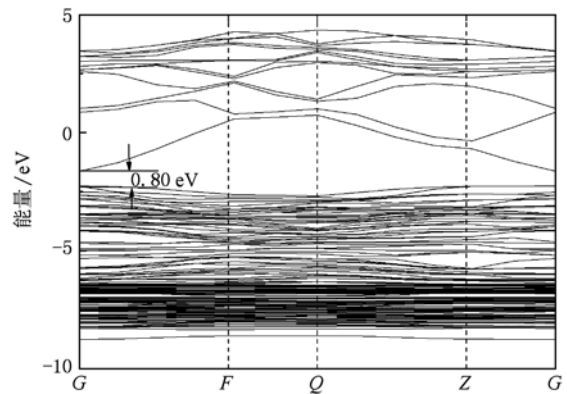


图7 Al 原子掺杂量 $x = 0.0625$ 的 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的能带分布

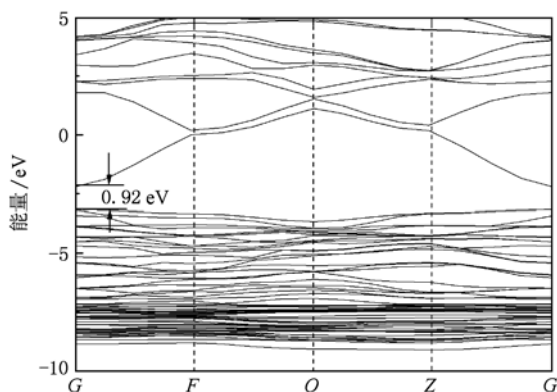


图8 Al原子掺杂量 $x = 0.125$ 的 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 超胞的能带分布

即 ZnO 半导体中掺杂 Al 原子浓度越大,带隙宽度就越大,有效质量就越大,电导率就越小.为了定量研究电子有效质量,由 CASTEP 软件输出能带,首先单独作出导带最底部的那条能级,用作图软件 OriginPro7.5 沿 G 方向求该曲线的二阶导数,把已知数据和普朗克常数代入电子有效质量公式 $m_e^* =$

$\hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$ 中,由图 6—8 计算得出 G 点对应的电子有效质量分别约为 $0.29 \times 10^{-30} \text{ kg}$, $0.36 \times 10^{-30} \text{ kg}$ 和 $0.44 \times 10^{-30} \text{ kg}$.这和上面的定性分析相符合. ZnO 半导体中掺杂 Al 原子浓度越大有效质量就越大,电子迁移率就越小,电导率就越小.同时考虑到相对电子数、电子迁移率和有效质量共同作用的条件下,掺杂后的 ZnO 半导体同样得出 $\sigma_1 > \sigma_3$.这和上述讨论结果相符合.

4. 结 论

本文用第一性原理平面波超软赝势方法,建立了未掺杂和三种不同浓度的 Al 原子取代 Zn 原子的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ 模型,然后分别对模型进行了几何结构优化、总态密度分布和能带分布的计算.结果表明:在高掺杂 Al 原子的条件下,掺杂浓度越低,ZnO 半导体的导电性能越强.这和实验中 Al 原子的掺杂浓度增加到 $x \geq 0.02$ 时的变化趋势相一致^[20,21].

- [1] Bae S Y, Na C W, Kang J H, Park J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2526
- [2] Zhang J K, Deng S H, Jin H, Liu R 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]
- [3] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese) [侯清玉、赵春旺、金永军 2009 物理学报 **58** 7136]
- [4] Huang Y H, Zhang Y, Gu Y S, Bai X D, Qi J J, Liao Q L, Liu J J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9039
- [5] Li C, Furuta M, Matsuda T, Hiramatsu T, Furuta H, Hirao T 2009 *Thin Solid Films* **517** 3265
- [6] Yamamoto T 2002 *Thin Solid Films* **420-421** 100
- [7] Huang X H, Li G H, Duan L, Li L, Dou X C, Zhang L D 2009 *Scripta Materialia* **60** 984
- [8] Wang X, Hu P, Li Y F, Yu L J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 6706
- [9] Shan F K, Yu Y S 2003 *Thin Solid Films* **435** 174
- [10] Kim Y, Kang S 2009 *Materials Letters* **63** 1065
- [11] Lu J G, Fujita S 2007 *Journal of Applied Physics* **101** 083705
- [12] Kim H, Gilmore C M, Horwitz J S, Piqué A, Murata H, Kushto G P, Schlaf R, Kafafi Z H, Chrisey D B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 259
- [13] Park K C, Ma D Y, Kim K H 1997 *Thin Solid Films* **305** 201
- [14] Huang Y X, Cao Q X, Li Z M, Li G F, Wang Y P, Wei Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8002 (in Chinese) [黄云霞、曹全喜、李智敏、李桂芳、王毓鹏、卫云鹤 2009 物理学报 **58** 8002]
- [15] Zhang F C, Deng Z H, Yan J F, Yun J N 2005 *Electronic Components & Materials* **24** 4 (in Chinese) [张富春、邓周虎、阎军锋、允江妮、张志勇 2005 电子元件与材料 **24** 4]
- [16] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [17] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabasanu-Mihaila D, Teodorescu V S 2004 *J. Mat. Sci.* **39** 675
- [18] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳、曹全喜、李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [19] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiao tong University Press) p98, 123 (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98,123页]
- [20] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, Fernandes F B, Vilarinho P, Martins R 2002 *Vacuum* **64** 281
- [21] Lee K E, Wang M S, Kim E J, Hahn S H 2009 *Current Applied Physics* **9** 683

Frist principles study of effect of high Al doping concentration of p-type ZnO on electric conductivity performance*

Hou Qing-Yu[†] Zao Chun-Wang Li Ji-Jun Wang Gang

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

(Received 27 April 2010; revised manuscript received 16 July 2010)

Abstract

We optimize the geometric structure and calculate total densities of states, band structures, the relative number of electrons and mobility ratios of electrons of ZnO mode established at different concentrations of Al, in the condition of high concentration of Al heavily doped ZnO semiconductor at low temperature, by adopting the ab-initio study of plane wave ultra-soft pseudo potential technique based on the density function theory (DFT). It is found that the relative number of electrons increases, but the mobility ratio of electrons of ZnO decreases, with the concentration of Al increasing. On the contrary, the lower the Al doping concentration, the stronger the conductivity of ZnOis. The conductivity is compared. We can draw a conclusion that the conductivity of ZnO semiconductor decreases with Al doping concentration increasing. The calculation results are consistent with the change trend of experiments with Al concentrations exceeding 0.2, i. e., $x \geq 0.02$.

Keywords: Al heavily doped in ZnO, conductivity, concentration, first principle

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10862002), the Natural Inner Mongolia Autonomous Region of College of Science and Technology Research Project. China (Grant No. NJ10073), and the Scientific research program of Inner Mongolia University of Technology, China (Grant No. ZD200916) the Natural Science Foundation of Inney Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2010MS0801).

[†] E-mail: by0501119@126.com