

Al 掺杂 ZnO 电子结构及光学性质研究

虞游, 孙健¹, 赵国栋¹, 郑小林¹, 刘以良²

(1. 成都信息工程大学光电技术学院, 四川 成都 610225; 2. 西南民族大学电气信息工程学院, 四川 成都 610041)

摘要:采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法计算未掺杂纤锌矿结构 ZnO 及掺杂摩尔分数分别为 12.5 % Al 和 25 % Al 的纤锌矿 ZnO, 对掺杂前后晶体的能带结构、态密度及光学性质进行比较分析。计算结果表明: ZnO 掺杂 Al 后, 费米能级上移并进入导带, 电子由价带向导带跃迁的几率将增大; 由于 Al 掺杂的影响, 吸收范围减小, 吸收强度降低; 随着 Al 掺杂量的增加, 能量损失函数峰值逐渐增大, 曲线总体向低能方向偏移。

关键词:凝聚态物理; 光学性质; 密度泛函理论; 第一性原理; 掺杂; 电子结构

中图分类号: O472⁺.3

文献标志码: A

0 引言

ZnO 在自然界中以纤锌矿结构稳定存在, 是 II-IV 族直接带隙半导体材料, 其禁带宽度为 3.37 eV^[1]。与其他光电子材料相比, ZnO 具有诸多优异性能, 例如: 介电常数低、光电耦合率大、化学稳定性高、激子结合能高^[2]以及压电和光电特性优良, 因此 ZnO 可以广泛应用在光电领域, 如光电显示器件、半导体激光器、透明导电膜及太阳能电池等领域。为改变 ZnO 材料的性能, 科研工作者通过向 ZnO 中掺杂其他元素以达到改变 ZnO 性能的目的, 在实验上已取得成功并有相关报道。例如, 为得到导电性能较好的 *n* 型 ZnO 薄膜可向 ZnO 中掺杂 Ga、Al、Ge 和 In 等元素^[3-9]; 掺杂 Ni、Cu 和 Mn 等元素可以使 ZnO 具有居里温度高于室温的稀磁特性^[10-11]。近年来, 对于 ZnO 掺杂改性的理论研究成为研究热点。但是, 对于掺杂元素所引起的晶体结构变化及掺杂对材料光学、电学和磁学等性质变化的机理还不明确, 因此对 ZnO 晶体进行掺杂改性的理论研究是很有必要的。论文以 Al 作为掺杂原子, 对 ZnO 掺杂前后的电子结构和光学性质进行研究, 以揭示掺杂 Al 改变 ZnO 光学性质的内在原因。

1 结构构建及计算方法

1.1 结构构建

文中用于计算的 ZnO 为纤锌矿结构, 空间群为 $P6_3mc$ (186#), 对称性为 C_{6v}^4 , 实验晶格参数分别为: $a = b = 3.2498 \text{ \AA}$, $c = 5.2066 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$,

内坐标 $u = 0.3832$, 其中 $c/a = 1.602$ ^[12]。Zn 的六角密堆积和 O 的六角紧密堆积在 *c* 轴方向反向嵌套, 形成一个 ZnO_4 四面体结构, 而 Zn 原子占位于 4 个最邻近 O 原子所形成的四面体间隙位中; O 原子的占位与 Zn 原子相似, 即每个 O 原子和最邻近的 4 个 Zn 原子也构成一个 Zn_4O 四面体结构。原胞中包含 4 个原子, Zn 原子和 O 原子均占据 $2b(1/3, 2/3, z)$ 位置。掺杂计算中采用超原胞结构 (包含 16 个原子), 即在 ZnO 的原胞 *a, b* 基矢上扩展两个单位得到 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞, 在 Zn 的位置上用 Al 进行原子替代, Al 掺杂浓度分别为 12.5 % 和 25 %。

1.2 计算方法

文中计算工作采用 CASTEP 程序包^[13]完成, 该程序利用第一性原理赝势平面波原理, 以密度泛函理论 (DFT) 为基础。ZnO 具有周期性结构, 计算中考虑了周期性边界条件。电子与电子间的交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 处理, 电子波函数则通过平面波基组展开, 离子实与价电子之间的相互作用采用超软赝势描述, 使电子轨道波函数在离子实内部的分布尽量平缓。Zn, O, Al 参与计算的价电子分别为: $3d^{10}4s^2$, $2s^22p^4$, $3s^23p^1$ 。自洽精度设为每个原子能量收敛至 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ 。根据截断能和 K 点的收敛测试结果, 截断能设置为 500 eV, K 点网格设置为 $6 \times 6 \times 6$, 可以保证系统总能很好地收敛。

2 结果与讨论

2.1 结构优化

为获得 ZnO 晶体掺杂前后的稳定结构, 首先对

ZnO 晶胞和 $2\times2\times1$ 超晶胞 ZnO 进行结构优化,再分别对 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的超晶胞结构进行优化。根据晶胞总能量最小化原理得到晶格参数,此时晶胞结构处于最稳态。掺杂前后的晶格参数如表 1 所示。从表 1 可以看出,掺杂前后晶格常数的变化不大,

这是由于以下两个原因造成的:(1) Zn 离子半径比 Al 离子半径大得多,由量子化学理论可知,当 Zn 离子被半径更小的 Al 离子取代后,随着 Al 离子的引入,晶体体积应该减小;(2) 替位掺杂使 Al 离子多余正电荷间相互排斥作用增强,系统能量增大,体积增大^[14-15]。

表 1 结构优化前后 ZnO 及 Al 掺 ZnO 的晶格常数

Al 掺杂情况	0	12.5 % ($2\times2\times1$)	25 % ($2\times2\times1$)
优化前晶格常数/ \AA	$a = 3.2498; c = 5.2066$	$a = 6.5617; c = 5.2964$	$a = 6.5617; c = 5.2964$
优化后晶格常数/ \AA	$a = 3.2808; c = 5.2964$	$a = 6.5456; c = 5.3059$	$a = 6.6455; c = 5.2858$

2.2 掺杂前后 ZnO 的能带和态密度分析

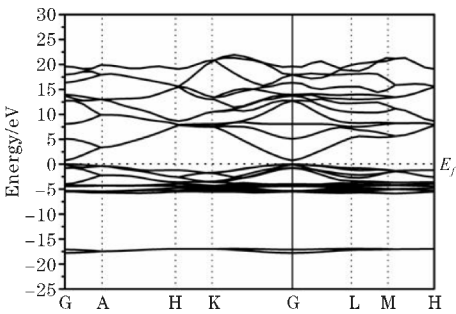
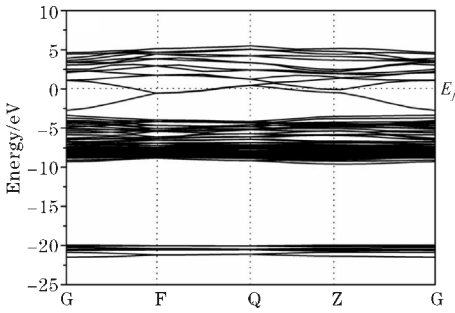


图 1 ZnO 能带结构

图 1 是未掺杂 Al 的 ZnO 能带结构图,从图中可以看出,纤锌矿结构的 ZnO 为直接带隙半导体。根据能带计算结果可知 ZnO 带隙为 0.718 eV,这一计算结果与关丽等^[16]的计算结果(0.72 eV)非常接近,但是相对于实验值(3.37 eV)^[1]来说,第一性原理计算出的带隙值偏小,这是因为 DFT-GGA 近似虽然能够很好地描述材料的电子基态性质,但是由于没有考虑激发态,所以不能够给出可靠的带隙值。图 2 分别为掺杂 12.5 % Al 和 25 % Al 后 ZnO 的能带结构图,由于 Al 离子掺杂到 ZnO 后造成体系电子浓度变化,所以费米能级进入导带,而且随着掺杂浓度的增加,费米能级进入导带部分越多。这是由于掺杂 Al 后,电子浓度增加,费米能级需要平衡电子占有几率,向上移动进入导带。



(b) $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$

图 2 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的能带结构

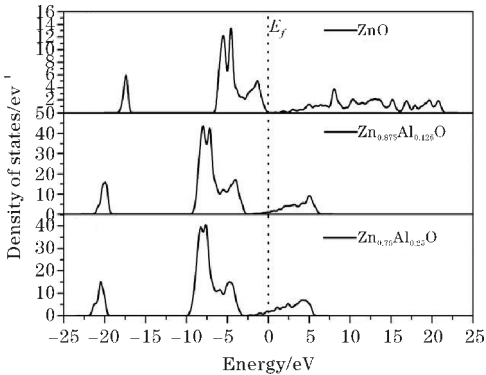
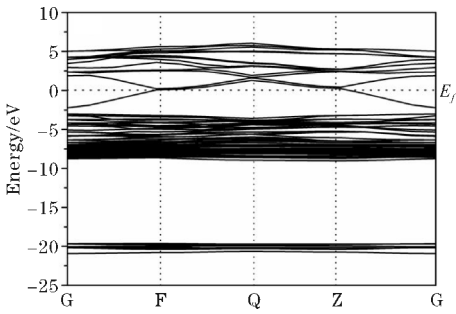


图 3 ZnO、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的总态密度

图 3 是未掺杂 ZnO 以及掺杂 12.5 %、25 % Al 的总态密度图,可以看出随着 Al 的掺杂浓度增大,费米能级进入导带的程度不同,与能带结构的计算结果一致。结合图 4 中掺杂前后的分态密度图可以看出, ZnO 掺杂前,价带中远离费米能级的峰(-16 ~ -18 eV)主要是由 O-2s 态电子形成的,掺杂后则是由 O-2s 和 Al-3s、3p 杂化态形成的,且掺杂浓度越高,此峰离费米能级越远,具有较强的局域性;在 0 ~ -10 eV,掺杂后形成的峰则是 Zn-3d、O-2p 和 Al-3s、3p 杂化的结果。从图 4(b)和(c)可以看出掺杂 Al 后导带变窄,峰值主要由 Al-3p 态形成的。随着掺杂浓度增加,费米能级进入导带部分越多,电子由价带向导带跃迁的几率将增大。



(a) $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$

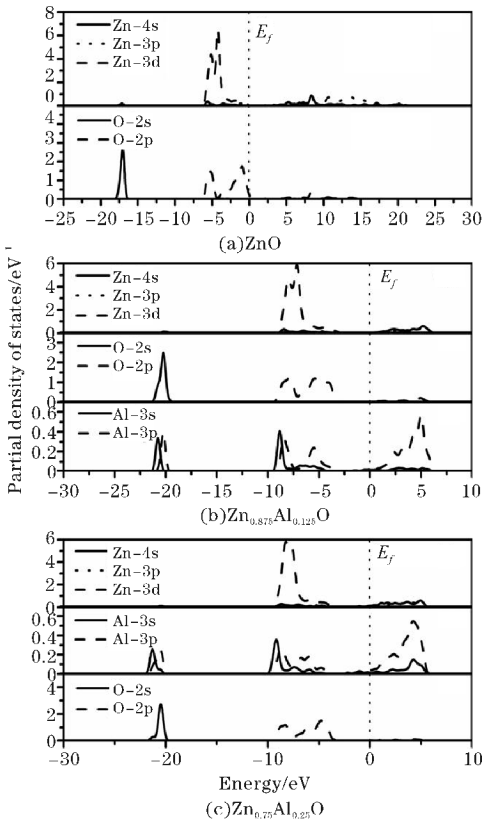


图 4 ZnO 及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的分态密度

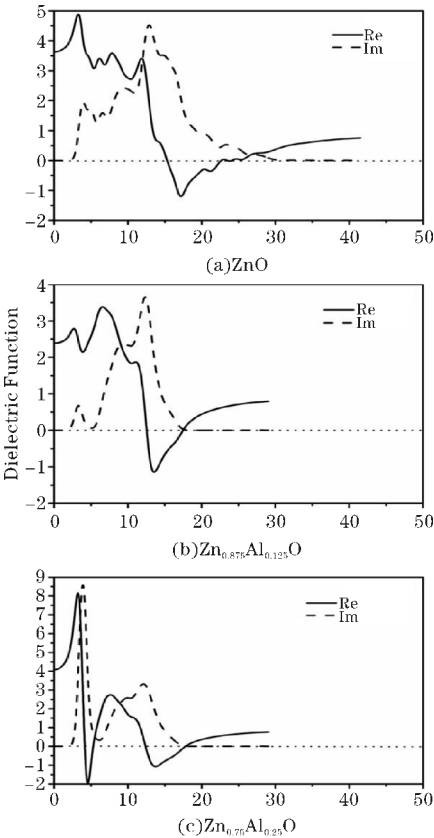


图 5 ZnO 及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的介电函数的实部和虚部

2.3 光学性质

介电函数作为沟通带间跃迁的微观物理过程与固体电子结构的桥梁,能够反映固体能带结构及各种光谱信息。固体宏观光学响应函数可以由光的复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$ 描述。其中,可以通过计算电子占据和非占据态波函数矩阵元得到 $\varepsilon_2(\omega)$, 通过 Kramers-Kronig 色散关系求出 $\varepsilon_1(\omega)$ 。材料的许多光学性质,如吸收系数、能量损失函数等可以用 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 推导得出,具体推导详见文献[17]。

图 5 是未掺杂 ZnO 以及掺杂 12.5 %、25 % Al 的介电函数,可以看出未掺杂的 ZnO 的静态介电常数随着 Al 掺杂量的增加先减小后增大,与 Ca 掺杂 ZnO 后静态介电常数的变化趋势类似文献[18]。介电函数的虚部与能带中的带间跃迁密切相关的,即取决于导带和价带的电子跃迁能。未掺杂 ZnO 的虚部分别在 3.98 eV、9.3 eV、12.84 eV 处出现峰值。其中,3.98 eV 对应的峰主要是由 O-2p 轨道电子到 Zn-4s 轨道跃迁形成;能量为 9.3 eV 对应的峰较弱,该峰的形成主要是由 O-2p 轨道电子到 Zn-3d 轨道的跃迁所贡献。12.84 eV 处的峰主要由 O-2s 和 Zn-3d 态之间的电子跃迁形成。掺杂 12.5 % Al 后介电函数虚部在 3.34 eV、8.99 eV、12.28 eV 处出现峰值,掺杂 25 % Al 后介电函数虚部在 3.88 eV、9.68 eV 和 12.11 eV 处出现峰值。可以看出掺杂后曲线整体向低能区移动了,造成这一现象的原因是:Al 的态密度图中 3s 轨道和 3p 轨道电子大部分位于费米能级附近,并且与未掺杂 Al 的 ZnO 态密度相比,价带电子向低能方向移动明显。通过以上分析,也可以判定介电函数虚部处于低能处的峰值正是由 Al-3s 轨道电子和 Al-3p 轨道电子间的跃迁产生。

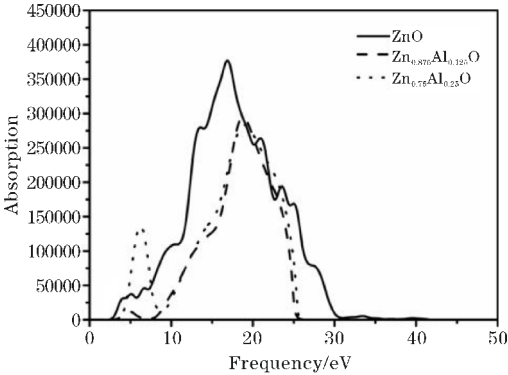


图 6 ZnO 及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的吸收系数

根据吸收系数和介电函数的关系^[17]可以得到未掺杂和掺杂 ZnO 的吸收系数,计算结果如图 6 所示。为使带隙更接近实验值,工作中的光学性质的计算采

用了剪刀修正^[19]。从图6中可以看出,掺杂12.5% Al后电子浓度增加,吸收强度减小。在10.2 eV、13.4 eV、20.1 eV、23.6 eV处的峰值消失,只在4.96 eV和18.8 eV处有两个峰值。掺杂25% Al后在6.24 eV和19 eV出现峰值,在6.24 eV的峰值是由掺杂Al后导带变窄,价带到导带的电子跃迁几率增大所引起的。总体来看由于Al掺杂的影响,吸收范围减小,吸收强度降低,表明透过率增大。

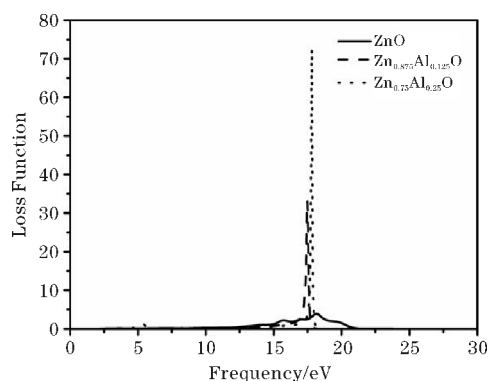


图7 ZnO及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的能量损失谱

通过介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以计算得到ZnO的能量损失函数,该物理量可用于描述电子通过均匀电介质时能量损失情况。图7为ZnO及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ 的能量损失谱,未掺杂ZnO的能量损失峰的最大值出现在18.2 eV,与实验值18.8 eV^[3]比较接近。掺杂前能量损失范围在12.5~21 eV,掺杂Al后能量损失峰值也是在这个区间,随着Al掺杂量的增加,能量损失函数峰值逐渐增大,曲线总体向低能方向偏移,且远大于未掺杂的ZnO的能量损失函数峰值。

3 结论

采用密度泛函理论赝势平面波方法研究了纤锌矿ZnO以及在不同掺杂浓度下Al掺杂ZnO的电子结构和光学性质。由于Al离子掺杂到ZnO后造成体系电子浓度变化,所以费米能级进入导带,而且随着Al离子掺杂浓度的增加,费米能级进入导带部分越多。根据计算出的电子结构性质进一步分析ZnO掺杂前后的光学性质。掺杂Al后介电函数虚部曲线整体向低能区移动了,这是由于Al的态密度图中3s轨道和3p轨道电子大部分位于费米能级附近,并且与未掺杂Al的ZnO态密度相比,价带电子向低能方向移动明显。掺杂Al使价带到导带的电子跃迁几率增大,吸收范围减小,吸收强度降低。随着Al掺杂量的增加,能量损失函数峰值逐渐增大,曲线总体向低能方向偏移。研

究结果可为ZnO掺杂改性的实验研究提供理论依据。

参考文献:

- [1] Bas S Y, Na C W, Kang J H, et al. Comparative structure and optical properties of Ga-, In-, and Sn-doped ZnO nanowires synthesized via thermal evaporation [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(7): 2526–2531.
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(25): 3270–3272.
- [3] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, et al. Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(8): 1–6.
- [4] Jiang X, Wong F L, Fung M K, et al. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(9): 1875–1877.
- [5] Wilhelmsen W, Hurlen T. Polarization and dc capacitance of passive aluminium electrodes [J]. Electrochimica Acta, 1987, 32(1): 95–98.
- [6] Shikanai M, Sakairi M, Takahashi H, et al. Formation of Al/(Ti, Nb, Ta)-composite oxide films on aluminum by pore filling [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(8): 2756–2766.
- [7] Song G Z, Zhang. D Investigation on the Optical Performance of Co and Al Co-Doping ZnO Films [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 275–277(11): 1941–1945.
- [8] Manik P P, Mishra R K, Kishore V P, et al. Fermi-level unpinning and low resistivity in contacts to n-type Ge with a thin ZnO interfacial layer [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(18): 1–5.
- [9] Chen L C, Hsieh C A, Zhang X Y. Electrical Properties of CZO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis [J]. Materials, 2014, 7(11): 7304–7313.
- [10] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(7): 988–990.
- [11] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Lunney J G, et al. Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide [J]. Physical Review Letters, 2004, 93(17): 1–4.

- [12] Desgreniers S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters [J]. *Physical Review B*, 1998, 58 (21): 14102–14105.
- [13] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J. First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [14] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu-Mihaila D, et al. Nanocrystalline rhombohedral In_2O_3 synthesized by hydrothermal and postannealing pathways [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(2): 675–677.
- [15] 侯清玉, 赵春旺, 李继军, 等. Al 高掺杂浓度对 ZnO 导电性能影响的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2011, 60(4): 1–6.
- [16] 关丽, 李强, 赵庆勋, 等. Al 和 Ni 共掺杂 ZnO 光学性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58(8): 5624–5631.
- [17] 沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [18] 林琳, 赵春旺, 迎春. Ca 掺杂纤锌矿 ZnO 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 480–482.
- [19] Li J B, Wei S H, Lis S, et al. Design of shallow acceptors in ZnO: First-principles band-structure calculations [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(8): 1–4.

Study of the Electronic Structure and Optical Properties of ZnO Doped with Al

YU You¹, SUN Jian¹, ZHAO Guo-dong¹, ZHENG Xiao-lin¹, LIU Yi-liang²

(1. College of Optoelectronic Technology, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 2. School of Electrical & Information Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

Abstract: The first principle plane-wave pseudopotential calculations based on density function theory used to determine the band structure, density of state and optical properties of pure wurtzite ZnO and ZnO doped with 125 % and 25 % (in mole) Al. The calculated results show that the Fermi levels of the ZnO doped with Al move up to the conductor band, and the probability increase when electrons transfer from the valence to the conduction band. Because of the effect of Al-doped, the absorption range is reduced and the absorption intensity is decreased. With Al doping concentration increasing, the peak value of the energy loss function is gradually increasing, and the curve is generally shifted to the low energy direction.

Key words: condensed matter physics; optical properties; density function theory; first-principles; doping; electronic structure