

柔性显示器用 InGaZnO 薄膜的第一性原理研究

秦国强, 涂园洁, 于艳波

(石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043)

摘要:采用第一性原理研究方法对 InGaZnO 的电子结构、晶体结构、电学、光学等性质进行了计算。结果表明,与未掺杂的 ZnO 结构相比,掺杂 In、Ga 元素使得 ZnO 结构的费米能级进入导带,使其带隙宽度变窄、导电性增强,适合制备应用于柔性显示器上的透明导电薄膜。

关键词:ZnO; 晶格结构; 电子结构; 掺杂; 第一性原理

中图分类号:O484.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-0373(2018)01-0096-04

0 引言

近年来,柔性电子和柔性显示技术得到了越来越广泛的重视和研究,柔性显示技术是将柔性显示介质电子元件与材料安装在有柔性或可弯曲的基板上,使显示器具有能够弯曲或弯曲成任意形状的特性。利用该技术可创造全新类别的产品,可在越来越多的生产生活中得到应用。ZnO 具有良好的化学稳定性和光电性能,是一种新型光电子材料,在透明导电薄膜、液晶显示器、太阳能电池等诸多方面有着广泛的应用前景。天然的 ZnO 薄膜通常会产生氧空位和锌间隙等一些本征缺陷,这些缺陷使其呈现 n 型导电性,所以 n 型掺杂较易实现,通过掺杂 IIIA 元素如 In、Ga 等可获得 InGaZnO(IGZO)薄膜^[1-3]。它是一种透明半导体薄膜,具有优良的电学、光学特性,可望用来替代传统的(Indium Tin Oxide)ITO 薄膜^[4],降低生产成本,具有很大的市场潜力。通过对 IGZO 薄膜第一性原理研究计算,建立 ZnO 晶胞和改变含量和分布的 In、Ga 单掺结构,并计算其晶格常数、内聚能、态密度及能带结构,与试验结构及其它理论结果相对比,确定模型的正确性并进行分析讨论,进而深入讨论了 IGZO 薄膜的电子结构,光学、电学性能,为实验提供了理论依据,有助于今后制备出高质量的 IGZO 薄膜。

1 理论模型和计算方法

1.1 理论模型

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构,属于 P6₃mc 空间群,空间群编号为 168,每个单胞由 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子共 4 个原子组成。计算中采用 2×2×1 的 ZnO 超晶胞结构如图 1 所示,该结构共由 16 个原子组成。本文中的模型采用原子掺杂的方法,分别在 ZnO 超晶胞结构中掺杂 In 原子和 Ga 原子,建立不同掺杂含量的模型。

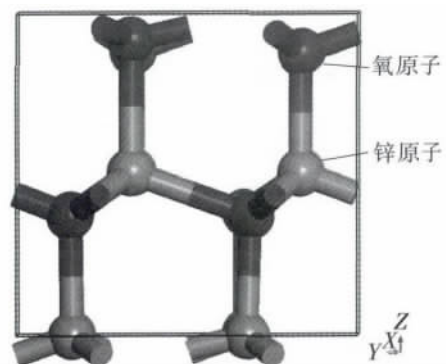


图 1 计算模型的超晶胞结构

1.2 计算方法

所有的计算工作都是由 Materials Studio 8.0 中的 CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)软件包完成的。CASTEP^[5]软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序,它利用总能量平面波赝势方法,将离子势用赝势代替,电子波函数通过

收稿日期:2016-09-27 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxbzb.2018.01.17

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(YQ2014033);大学生创新创业训练项目

作者简介:秦国强(1980—),男,博士,副教授,主要从事材料学的研究。E-mail: qgq@stdu.edu.cn

秦国强,涂园洁,于艳波.柔性显示器用 InGaZnO 薄膜的第一性原理研究[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2018,31(1):96-99.

平面波基组展开,电子—电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)^[5]或广义梯度近似(GGA)^[5]进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[6]。在晶格最低能量计算过程中,价电子平面波函数基矢截止能设置为 380 eV,在结构驰豫和电子结构计算过程中,价电子组态分别取为 $\text{Zn}3d^{10}4s^2$, $\text{In}4d^{10}5s^25p^1$, $\text{Ga}3d^{10}4s^24p^1$, $\text{O}2s^22p^4$ 。K 矢设置为 $2\times2\times3$ 。

2 计算结果与分析

2.1 晶格结构

经过几何优化获得稳定状态下的晶格常数,表 1 为未掺杂 ZnO 晶胞的晶格常数,与实验值和其它理论值相比较,误差均在 1% 以内^[7],说明所选择的计算掺杂合理。从图 2(a)、(b)中可以看出,由于 In 原子的半径(0.80 Å)较 Zn 原子半径(0.74Å)大,形成的 In—O 键(2.172Å)比 Zn—O 键(2.021Å)长,所以掺杂 In 后晶格常数 a、c 均增大,且随着 In 掺杂含量提高增速较快。与此相对,晶胞在掺杂 Ga 后,晶格常数 a 先大幅度减小,随着掺杂含量增加减小的幅度变小,出现该现象的原因是掺杂 Ga 含量少时,由于 Ga 原子的半径(0.63Å)比 Zn 原子半径(0.74Å)小,即形成的 Ga—O 键比 Zn—O 键短,导致晶胞沿 a 轴方向变短,但是随着掺杂含量的增加,出现 Ga—Ga 键内部相互排斥抑制了晶胞 a 轴方向变短的趋势。而 c 先小幅度增大后减小是因为在同一个晶胞中 Ga—O 键的出现使 a 轴方向变短,相对地就使 c 方向拉长了。最终导致其晶胞体积与未掺杂的相比减小了。这种在不同方向上晶格参数不同的变化趋势是由于掺杂元素 Ga 的价电子排布造成的。

表 1 纯 ZnO 单胞的晶格常数和内聚能

项目	a/Å	c/Å	内聚能/eV
计算值	3.284	5.295	-4.819
实验值 ^[8]	3.249	5.216	
其它理论值 ^[9]	3.290	5.241	-5.658

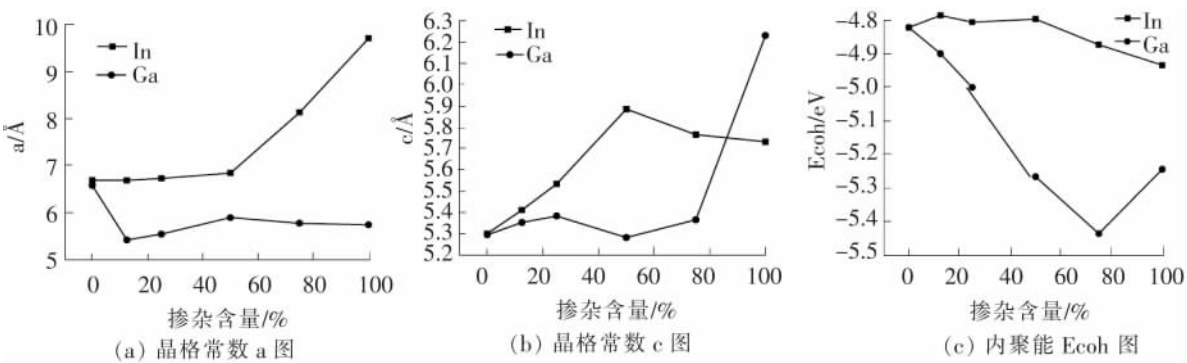


图 2 晶格常数及内聚能随掺杂量的变化趋势图

在相同的计算环境下,利用优化后的模型计算掺杂体系的内聚能,由图 2(c)中可以看出,掺杂 In、Ga 后其内聚能总体上均有不同程度的减小;对于 In 掺杂,当掺杂含量较少时,掺杂体系内聚能小幅度增加,说明掺杂后结构稳定性降低。随着掺杂含量增大,内聚能不断减小,此时掺杂体系稳定性增大。对于 Ga 掺杂,随着掺杂含量增加,掺杂体系内聚能减小即结构稳定性增加,当掺杂含量至 72.5% 时结构最稳定,掺杂含量继续增加稳定性下降。两种掺杂结构中 Ga 掺杂体系更稳定。掺杂后晶体结构均不发生改变,仍为六方纤锌矿结构。

2.2 不同掺杂体系的能带结构和态密度

2.2.1 能带结构

从图 3(a)中可以看出,不掺杂 ZnO 费米能级处于价带顶附近,其价带大概可以分成两个区域,其中 -6~-4 eV 为下价带, -4~-0 eV 为上价带。对应后面图(5)的 ZnO 态密度图可以看出 ZnO 上价带主要是由 O-2*p* 态贡献的,下价带主要由 Zn-3*d* 态贡献;它的导带主要由 Zn-4*s*、O-2*p* 态贡献。所计算

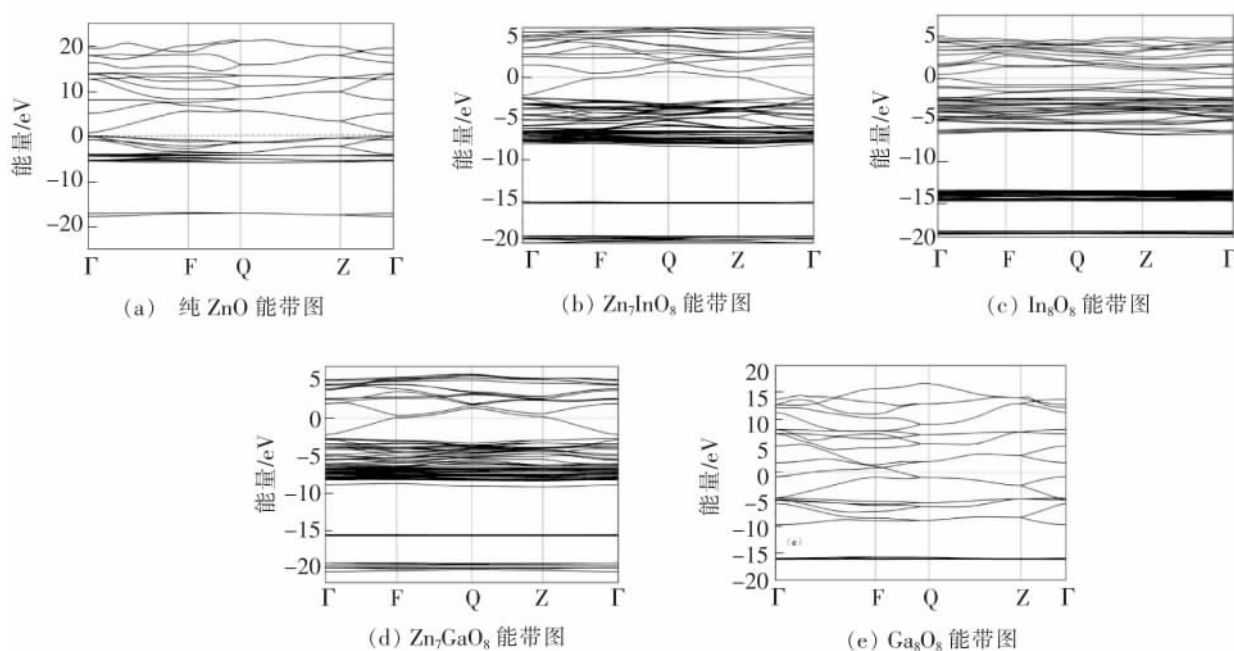


图 3 能带图,图中虚线表示费米能级

得到的纯的 ZnO 晶胞禁带宽度为 0.74 eV,接近文献[8]中的 0.703 eV,但相比实验值 3.37 eV 较小,这主要是因为广义梯度近似(GGA)理论存在着 E_g 计算值偏低的问题^[10],图 3 中所有能带图中费米能级作为能量的零点,ZnO 晶胞在掺杂前后,能带结构中上方的导带和下方的价带都向下发生了迁移。由于导带底下降的幅度大于价带顶下降的幅度,导致带隙宽度变窄。

为了便于分析,作以掺杂含量为横坐标,不同掺杂含量对应结构的能带宽度为纵坐标的趋势图(如图 4 所示)。可以看出,相比较不掺杂的 ZnO 结构,In 掺杂使带隙宽度变窄,导电性增强。光吸收向低能级方向移动,对可见光吸收能力增强。当掺杂含量为 10%时,其带隙宽度最小;随着掺杂含量的增加,其性质变化为:半导体性质到金属性质再到半导体性质。而对于 Ga 掺杂,随着掺杂含量的增加,带隙宽度变化较大,主要是因为能带结构中上方的导带和下方的价带发生的移动幅度大,导致两者之间的带隙宽度变化幅度也大,其性质变化为:半导体性质到金属性质到半导体性质最后到金属性质,并且相比未掺杂的 ZnO 单胞,其带隙宽度变化较大,在掺杂含量为 50%时其带隙宽度最大。

2.2.2 态密度

对比图 5 可以发现,两种掺杂结构的态密度图相似,在导带底有着大量过剩的电子费米能级进入了导带,它们都发生了简并态。与没有掺杂的 ZnO 相比,态密度向低能方向移动,禁带宽度变宽,原因是高浓度掺杂产生的自由载流子使费米能级移入导带而产生了 Burstein-Moss 移动^[11-12],导致光学吸收边向着低能方向移动,所以禁带宽度变窄。

3 结论

采用第一性原理研究方法对 IGZO 薄膜进行了详细研究,结果表明 IGZO 的晶格参数、内聚能、电子结构等随着掺杂元素种类和含量的不同呈现规律性变化,导致晶体结构、热稳定性、电子和光学等性质随之出现规律性变化。掺杂元素的原子半径和电子构型是产生这些变化的根源。

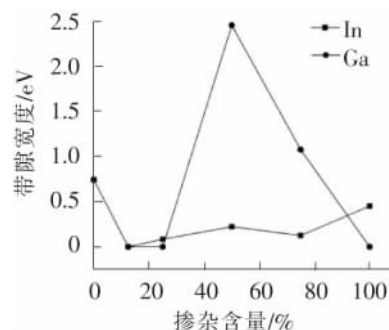


图 4 带隙宽度随掺杂含量的变化关系

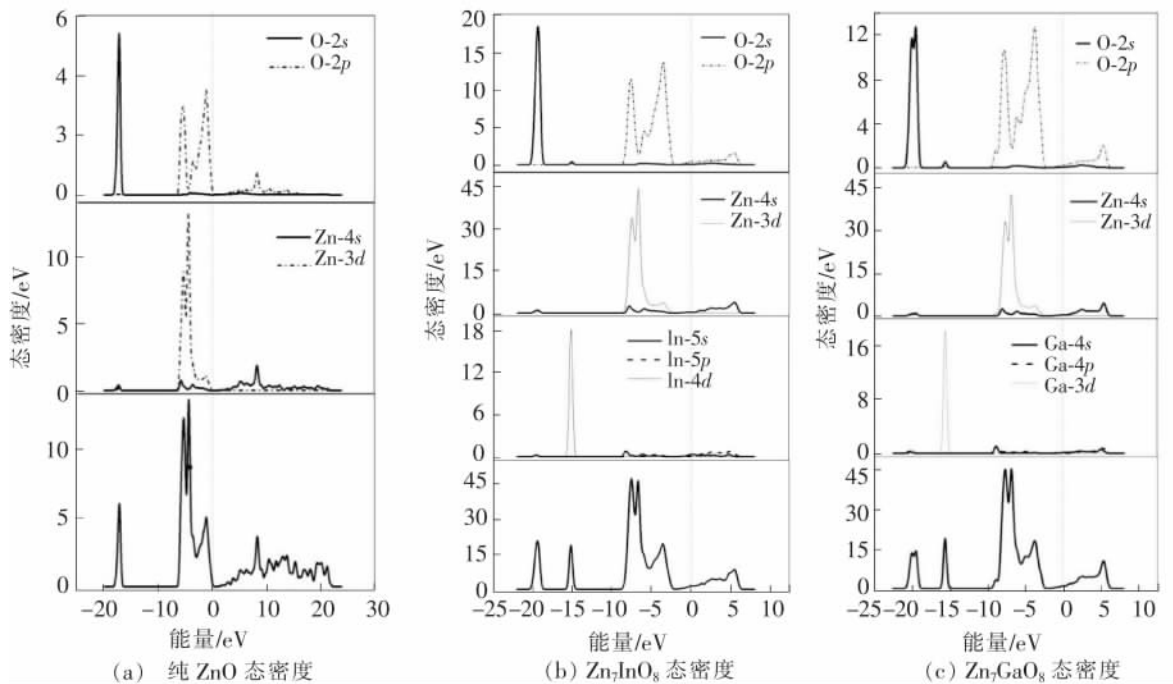


图 5 态密度图(其中竖直虚线表示费米能级)

参 考 文 献

- [1]方亮,彭丽萍,杨小飞,等.In 掺杂 ZnO 透明导电薄膜光电性质的研究[J].半导体光电,2009,30(1):63-66.
- [2]蒋志年,张飞鹏,张忻,等.Ga 掺杂 ZnO 的电子结构与电性能的研究[J].原子与分子物理学报,2015,32(2):303-307.
- [3]张富春,邓周虎,闫军峰,等.Ga 掺杂 ZnO 电子结构的密度泛函计算[J].功能材料,2005,8(36):1268-1272.
- [4]职利,周怀营.ITO 薄膜的制备与方法[J].桂林电子工业学院学报,2004,24(6):54-57.
- [5]张富春.ZnO 电子结构与属性的第一性原理研究[D].西安:西北大学,2006.
- [6]Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. Physics and control of valence states in ZnO by codoping method[J].Physica B, 2001(302/303):155-162.
- [7]Yu Y S, Kim G Y, Min B H, et al.Optical characteristics of Ge doped ZnO compound[J]. J Eur Ceram Soc,2004,24(6):1865-1868.
- [8]闫小兵,史守山,郝华.In-Ga 共掺杂 ZnO 的第一性原理计算[J].中国粉体技术,2014,20(5):1008-5548.
- [9]王毅.ZnO 掺杂效应的第一性原理研究[D].苏州:苏州大学,2011.
- [10]Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I, et al.First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems:the LDA+U method[J].Journal of Physics:Condensed Matter,1997,9(4):767-808.
- [11]Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb[J]. Phys. Rev., 1954, 93 (3): 632-633.
- [12]沈光础.半导体光谱与光学性质[M].2 版.北京:科学出版社.2002:140-141.

First Principles Research on InGaZnO Films as Flexible Flat-Panel Displays

Qin Guoqiang, Tu Yuanjie, Yu Yanbo

(Department of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: In this paper, the first principles calculations are used to study the electronic structures, crystal structures, electrical properties and optical properties of InGaZnO. The results show that In or Ga dopants promote the Fermi energy level into the conduction band, narrow the band gap and enhance the electron conductivity comparing with pure ZnO. Therefore, these advantages of InGaZnO make it suitable as transparent conductive films for flexible displays.

Key words: ZnO; crystal structures; electronic structures; doping; first principles