

文章编号: 0253-2239(2009)04-1025-07

# AZO(ZnO:Al)电子结构与光学性质的第一性原理计算

张富春<sup>1,2,3</sup> 张志勇<sup>4</sup> 张威虎<sup>1,2,3</sup> 阎军峰<sup>4</sup> 贡江妮<sup>4</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院西安光学精密机械研究所, 陕西 西安 710068; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039  
<sup>3</sup> 延安大学物理与电子信息学院, 陕西 延安 716000; <sup>4</sup> 西北大学信息科学与技术学院, 陕西 西安 710127)

**摘要** 计算了不同 Al 掺杂浓度下 ZnO 体系电子结构和光学属性。分析了掺杂对 AZO(ZnO:Al)晶体结构、能带、态密度、光学性质的影响,所有计算都是基于密度泛函理论框架下的第一原理平面波赝势方法。计算结果表明:Al 掺杂 ZnO 在导带底引入了大量由掺杂原子贡献的导电载流子,明显提高了体系的电导率,费米能级进入导带。同时,光学性质的计算表明光学带隙明显展宽,且向低能方向漂移;AZO 透明导电材料的光学透过率在可见光范围内高达 85%,紫外吸收限随着掺杂浓度的增加而发生蓝移。所有计算表明 AZO 材料可作为优良的透明导电薄膜材料。

**关键词** ZnO; 第一性原理; 电子结构; 掺杂; 透明导电薄膜

中图分类号 TN304.2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092904.1025

## First-Principles Calculation of Electronic Structure and Optical Properties of AZO(ZnO:Al)

Zhang Fuchun<sup>1,2,3</sup> Zhang Zhiyong<sup>4</sup> Zhang Weihu<sup>1,2,3</sup> Yan Junfeng<sup>4</sup> Yun Jiangni<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710068, China

<sup>2</sup> Granduta University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China

<sup>3</sup> College of Physics & Electronic Information, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China

<sup>4</sup> Institute of Information Science and Technology, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China

**Abstract** The electronic structure and optical properties of ZnO are calculated in different Al doping. The effects of Al doping on the crystal structure, band structure, density of state and optical properties are analysed by using the first-principles calculation of plane wave ultra-soft pseudo-potential technology based on density function theory (DFT). The calculated results reveal that there are lots of carriers in the bottom of conduction bands due to the donor doping, which improve greatly the conductivity of the Al-doped system, and the Fermi level moves into conduction bands (CBs). Moreover, the optical band gap is broadened and moves towards lower energy. The optical transmittance of Al doped AZO is as high as 85% in the visible region, the UV absorption edge is blue shifted greatly with increasing Al doping concentration. All calculated results show that the AZO materials can be used as excellent transparent conducting films.

**Key words** ZnO; first-principles; electronic structure; doping; transparent conducting films

## 1 引言

透明导电薄膜材料 (Transparent Conductive

Oxide Films, TCOF) 由于其低的电阻率、高的透光率而成为具有优异光电特性的光电子材料之一, 现

收稿日期: 2008-04-14; 收到修改稿日期: 2008-10-08

基金项目: 陕西省教育厅专项基金(08jk487)和延安市科技发展计划项目(2008kg-08)资助课题。

作者简介: 张富春(1972-), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事光电子材料分子模拟研究。E-mail: zhangfuchun72@163.com

导师简介: 张志勇(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事宽禁带半导体材料方面的研究。

E-mail: zhangzy@nwu.edu.cn(通信联系人)

已在太阳能电池<sup>[1]</sup>、液晶显示器<sup>[2]</sup>、气体传感器<sup>[3]</sup>、紫外半导体激光器<sup>[4]</sup>等领域得到广泛的应用。在氧化铟锡(ITO)、二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、ZnO这三种典型的透明导电薄膜中,氧化铟锡(ITO)以其低电阻率( $<10^{-4}$ )而广泛应用于高端光电子产品中。但近年来随着 ZnO 掺杂和制备技术的逐渐成熟,ZnO 薄膜尤其是 AZO(ZnO:Al)、GZO(ZnO:Ga)膜,具有优异的透明导电性能,可与 ITO 膜相比<sup>[5]</sup>,它比目前所用的 ITO 和二氧化锡透明导电膜生产成本低、无毒、价廉易得、稳定性高(特别是在等离子体中),正逐渐成为 ITO 膜的替代材料。

ZnO 掺杂改性的研究已成为 ZnO 材料研究的热点问题,特别是 ZnO 的激子束缚能高达 60 meV,是一种在紫外、蓝光发射方面以及透明导电薄膜<sup>[5]</sup>等方面具有广泛的应用前景。尽管有许多科研小组在透明导电薄膜材料的电子结构和光学属性进行了大量的实验研究,但在 TCOF 下的电子结构和光学系数方面仍有许多问题有待进一步解决。本文利用第一性原理对 Al 掺杂 AZO 透明导电材料进行了理论计算,以揭示其透明导电机理和光电属性。

## 2 理论模型和计算方法

### 2.1 理论模型

理想 ZnO 晶体是六方纤锌矿结构,属于  $P6_3mc$  空间群,对称性  $C_{6v}$ ,每个原胞有 4 个原子,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,较理想的六角柱密堆积结构的 1.633 稍小。 $C$  轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm,其它方向的为 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。为了更真实的模拟实际情况,采用  $3\times 3\times 2$  超晶胞,结构如图 1 所示。

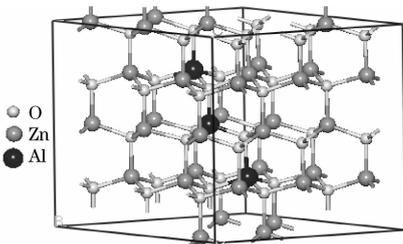


图 1  $3\times 3\times 2$  氧化锌超晶胞

Fig. 1 ZnO supercell of  $3\times 3\times 2$

从图中可以看出,ZnO 中的配位体是一个三角锥,它的棱长小于底面边长,中心原子与锥顶原子的

键长稍大于与锥面三个原子的键长。因此晶体中  $O^{2-}$  配位多面体为 Zn—O<sub>4</sub> 四面体,Zn<sup>2+</sup> 配位情况与 O 的相似。

### 2.2 计算方法

计算工作都是由 Material studio 4.1 中 Castep (Cambridge Serial Total Energy Package)软件包完成的。Castep<sup>[6]</sup>软件是一个基于密度泛函方法的量子力学程序;利用总能量赝势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数通过平面波基组展开,电子—电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)或广义梯度近似(General Gradient Approximation, GGA)进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法<sup>[6~7]</sup>。

计算用的晶格常数为实验值,在这里我们取晶胞参数为: $a=b=0.325$  nm,  $c=0.521$  nm,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ 。计算中采用周期性边界条件,用广义梯度近似来处理交换关联能,并且采用规范保持赝势(norm-conserving pseudopotential)来描述离子实与价电子之间的相互作用,选取 Zn, O, Al 各原子的价电子组态分别为: Zn- $3d^{10} 4s^2$ , O- $2s^2 2p^4$ , Al- $3s^2 3p^1$ , 其它轨道电子视为芯电子来处理,平面波截断能量  $E_{cut}=680$  eV,迭代过程中的收敛精度为  $1\times 10^{-6}$  eV/atoms,内应力不大于 0.1 GPa,布里渊区的积分计算采用  $13\times 13\times 7$  的特殊  $K$  点对全布里渊区求和,快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)为  $30\times 30\times 36$ ,能量计算都在倒易空间中进行。在计算中对超晶胞中的离子位置和晶胞的体积进行全驰豫计算。另外,还采用了交换关联(Exchange-Correlation Function, XC-Function)函数修正,以纠正由于广义梯度近似计算得到的带隙值与实验值的偏差。对于光学性质的计算进行了剪刀算符修正(修正值依据能带计算结果为 2.17 eV),以进一步提高光学性质的计算精度。

为了便于说明问题,分别考虑了三种 Al 掺杂比率,如表 1 所示。

表 1 掺杂比率(Al 分别取代 1、2、3 个 Zn 原子)

Table 1 Doping rate (replacing Zn atoms by Al atoms)

	I	II	III	IV
Supercell	$3\times 3\times 2$	$3\times 3\times 2$	$3\times 3\times 2$	$3\times 3\times 2$
Doping rate	0	2.8%	5.6%	8.3%

### 2.3 光学性质的理论描述

在线性响应范围内,固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  或

复折射率  $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  来描述,其中

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2)$$

其中  $n$  和  $k$  分别为反射系数和消光系数。

根据直接跃迁几率的定义和克拉默斯-克勒尼希色散关系可以推导出晶体介电函数虚部、实部、吸收系数,反射系数等,具体推导过程<sup>[8]</sup>这里不再赘述。只给出有关的结果

$$\epsilon_2 = \frac{C_1}{\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3\mathbf{K} \frac{2}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2 \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \quad (3)$$

$$\epsilon_1 = 1 + C_2 \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3\mathbf{K} \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]} \frac{\hbar^3}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2\omega^2} \quad (4)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}(\omega) [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 - \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6)$$

其中 C、V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区,  $\mathbf{K}$  为倒格矢,  $\hbar$  为普朗克常数,  $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $\omega$  为角频率,  $C_1$  和  $C_2$  为常数,  $E_C(\mathbf{K})$ 、 $E_V(\mathbf{K})$  分别为导带和价带上的本征能级, (6) 式中的  $n$ 、 $k$  分别为反射系数和消光系数。以上关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理。而且从某种意义上说, 这些光学常数更能表征材料的物理特性, 更易于与物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来。

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 ZnO 体相计算结果与讨论

为了与 AZO 材料的计算结果进行对照, 首先利用实验晶格参数计算了理想 ZnO 晶体的电子结构, 包括总体态密度 (DOS)、分波态密度。计算结果如图 2、图 3、图 4 和图 5 所示。计算结果与实验结果<sup>[9]</sup> 和用其它理论方法计算的结果一致<sup>[9~11]</sup>。

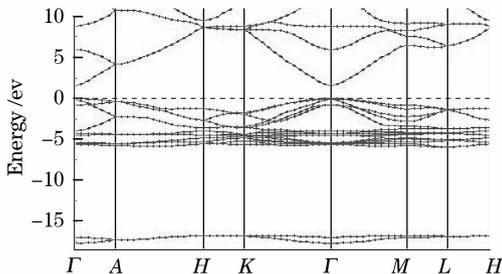


图 2 ZnO 晶体能带结构

Fig. 2 Calculated band structure of ZnO

从图中可以看出, ZnO 的价带基本上可以分为两个区域, 即  $-6.0 \sim -4.0$  eV 的下价带,  $-4.0 \sim 0$  eV 的上价带区。显然, ZnO 上价带区主要是由 O2p 态形成的; 而下价带区则主要是 Zn3d 态贡献

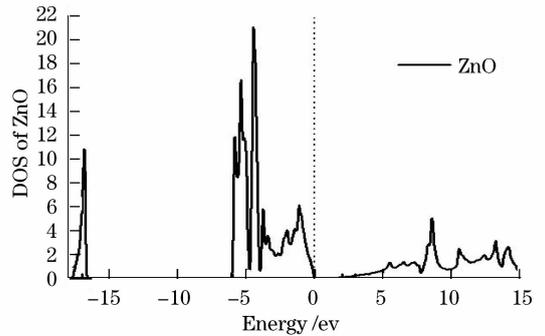


图 3 ZnO 总体态密度

Fig. 3 Calculated total density of state of ZnO

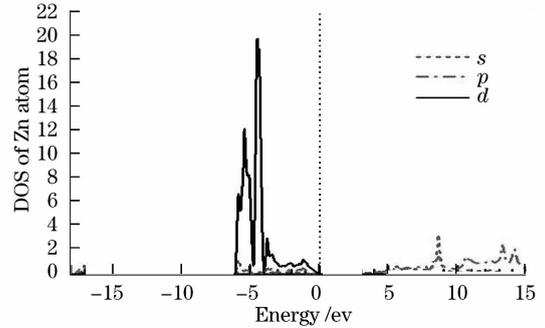


图 4 Zn 原子的分波态密度

Fig. 4 Calculated partial density of state of Zn atom

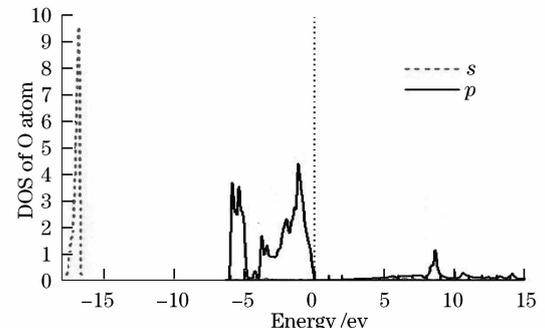


图 5 O 原子的分波态密度

Fig. 5 Calculated partial density of state of O atom

的。对于导带部分,其主要来源于  $Zn4s$ 、 $O2p$  态的贡献,导带底能级具有明显的弥散性。尽管采用了修正函数近似,但计算的带隙值( $E_g = 1.18$  eV)仍然小于实验值( $E_g = 3.37$  eV),但优于 Karazhanov 等<sup>[12]</sup>最近在 J. Appl. Phys 上报道的结果 0.804 eV。这主要是由于局域密度近似(LDA)与广义梯度近似(GGA)都存在  $E_g$  计算值偏低的普遍性问题<sup>[13]</sup>,对 ZnO 晶体而言主要是计算中过高地估计了  $Zn3d$  的能量,造成  $Zn3d$  与  $O2p$  相互作用的增大,结果使价带带宽增大,带隙偏低。但这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析,尤其是对于  $\Gamma$  点处的能带结构与以前的理论和实验值完全符合<sup>[9~11]</sup>。从计算的能带图 2 可以看出 ZnO 是一种直接禁带半导体,导带底和价带顶位于 Brillouin 区的  $\Gamma$  点处。而对于来源于  $Zn3d$  态的下价带部分能级变化非常缓慢,而  $O2p$  贡献的上价带部分相对于导带却比较平滑,导致价带空穴将具有较大的有效质量,电子和空穴之间有效质量的巨大差异是 ZnO 材料实现  $p$  型掺杂困难的主要原因之一。

表 2 几何优化的 AZO 晶胞参数值(单位: nm)

Table 2 Crystal parameters of geometry optimization [(a) 36-1451]JCPDS / nm

	ZnO <sup>[a]</sup>		X=2.8%		X=5.6%		X=8.3%	
	Zn—O c-orientation	Zn—O other orientation	Al—O c-orientation	Al—O other orientation	Al—O c-orientation	Al—O other orientation	Al—O c-orientation	Al—O other orientation
bond length	0.1994	0.1973	0.2014	0.2033	0.2056	0.2058	0.2089	0.2075
$a$	0.3249		0.3269		0.3287		0.3296	
$c/a$	1.602		1.610		1.624		1.635	

升高而引起体积增大。这种现象在 Sn 掺杂  $In_2O_3$  宽禁带半导体材料中也已被发现<sup>[14]</sup>。

### 3.2.2 电子结构

图 6 为  $Zn_{1-x}Al_xO$  体系当  $x$  分别取三种不同浓度时的总体态密度,图中的三种情况的态密度十分相似,电子能级都发生了简并化,费米能级进入导带。与没有掺杂的态密度图 3 比较,态密度向低能方向移动,光学带隙  $E_g$  展宽。这主要是由于高浓度掺杂产生的自由载流子从以下两个方面改变了 ZnO 材料的带隙<sup>[15]</sup>。一方面是高浓度载流子使费米能级移入导带而产生所谓的 Burstein-Moss<sup>[16]</sup> 移动,使光学吸收边向低能方向移动而使光学带隙加宽;二是电荷之间相互作用产生多体效应或杂质或缺陷带之间的重叠使带隙变窄。但前者的作用大于后者,总的效果是光学带隙随载流子浓度增加而变大。即

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^W \quad (7)$$

式中  $E_{g0}$  为没有掺杂时的带隙,  $\Delta E_g^{BM}$  为 Burstein-Moss 移动,  $\Delta E_g^W$  为电子之间多体效应引起的导带

## 3.2 Al 掺杂计算结果与讨论

### 3.2.1 晶体结构

首先对三种浓度的 AZO 体系进行结构优化,计算结果列于表 2 中, AZO 晶胞参数的理论计算结果与已有实验数据符合<sup>[13]</sup>,误差小于 1%,理论计算得到的表征材料属性的  $c/a$  比值在 Al 掺杂后分别从 1.602 增加到 1.610、1.624 和 1.635,掺杂体系的键长在相同方向上均比本征 ZnO 的键长有所增加,表明 Al 掺杂后 ZnO 晶胞的体积略有膨胀。对于这种现象的出现,用常规理论是无法解释的,因为  $Al^{3+}$  (0.053) 离子半径较  $Zn^{2+}$  (0.074 nm) 的离子半径小,离子半径小的  $Al^{3+}$  取代离子半径大的  $Zn^{2+}$ 。根据量子化学理论应该是随着 Al 掺杂浓度的增加晶胞体积略有减少,但优化后的结果与此相反。因此认为出现以上反常现象是由于掺入  $Al^{3+}$  离子后没有形成新的化合物(如  $Al_2O_3$ )。但  $Al^{3+}$  对  $Zn^{2+}$  的替代造成了晶格畸变,且  $Al^{3+}$  比  $Zn^{2+}$  的离子半径小,在结晶过程中产生了残余应力,造成  $Al^{3+}$  离子多余正电荷之间的相互排斥作用增加,系统能量

的下移。由 Burstein-Moss 理论和 Woff 理论知

$$\Delta E_g^{BM} = \left( \frac{h^2}{8m^*} \right) \cdot \left( \frac{3N_n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{eV}) \quad (8)$$

$$\Delta E_g^W = \frac{e}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{3N_n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{eV}) \quad (9)$$

利用上面的公式分别计算了四种情况的带隙变化趋势,如表 3 所示。将表 3 中的数据与模拟结果对比显示,模拟结果是可信的。同时,从掺杂情况的总体态密度图中也可以清楚的看到带隙随掺杂元素的变化趋势。

表 3 带隙随掺杂元素的变化值

Table 3 Changeable parameters of different doping elements ( $m=0.31 m_0, \epsilon_r=8.5, E_{g0}=1.17$  eV)

name	I	II	III	IV
$\Delta E_g^{BM}/\text{eV}$	0	1.12	1.60	1.96
$\Delta E_g^W/\text{eV}$	0	0.10	0.21	0.24
$v/\text{cm}^{-3}$	48.95	49.26	49.89	50.33
$N_n/10^{21}\text{cm}^{-3}$	0	1.57	2.42	4.13

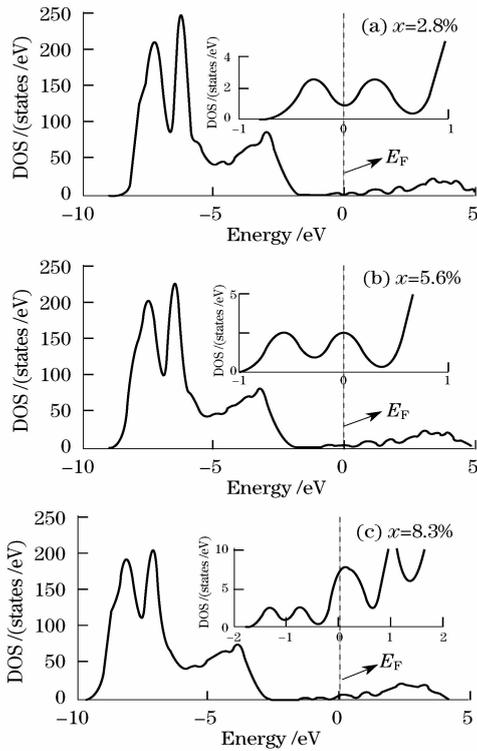


图 6 AZO 体系总体态密度

Fig. 6 Total density of state for AZO system

图 7 为此次计算的三种掺杂情况的的分波态密度图,从分波态密度图中可见,在导带底存在着大量由掺杂 Al 原子贡献的导电载流子,费米能级进入导带,从而使 AZO 体系具有简并半导体的特性。价带部分与没有掺杂的情况大体相同。但与未掺杂情况相比,价带部分色散加剧,这主要是在高浓度掺杂情况下,杂质原子间距离很靠近,被掺杂离子束缚的电子波函数显著重叠,造成杂质离子轨道  $O2p$  轨道电子共有化运动加剧,展宽了价带部分。掺杂后导带表现出弥散性,几乎没有局域化的特征,导带变宽,电子离域性增强。另外,对于进入导带的费米能级  $E_F$  处的态密度主要来源于 Al 原子的贡献,而 Zn 原子对其的贡献很小。我们计算了不同掺杂浓度下 Al 和 Zn 在费米能级处的分波态密度值,如表 4 所示。从表中数据明显可以看出,Al 掺杂对 AZO 薄膜的导电性起着非常重要的作用。因此,Al 元素是制备稳定的  $n$  型低阻透明导电材料非常合适的掺杂剂。

表 4 费米能级处态密度值(单位:  $eV$ )Table 4 Density of state of Fermi energy (unit:  $eV$ )

Doped rate	$x=2.8\%$	$x=5.6\%$	$x=8.3\%$
$E_F$	1.12	2.55	7.47
$E_F$ (Zn)	0.16	0.39	0.46
$E_F$ (Al)	0.78	1.79	5.45

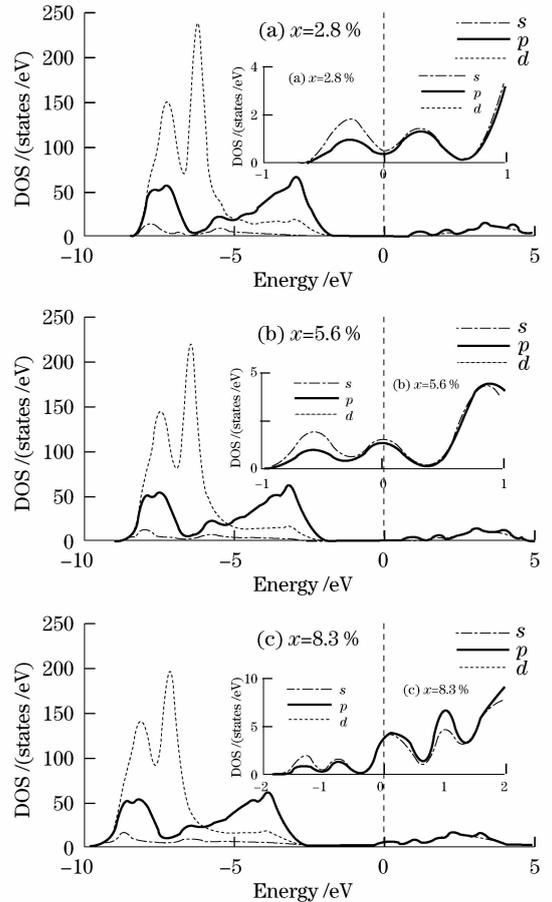


图 7 AZO 体系的分波态密度

Fig. 7 Partial density of state for AZO system

## 4 AZO 光学性质计算结果与讨论

### 4.1 AZO 复介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,它反映出固体能带结构及其它各种光谱信息<sup>[9]</sup>。AZO 作为一类透明导电材料,其光谱是由能级间电子跃迁所产生的。图 8 为理论计算的三种掺杂 AZO 材料复介电函数随光子能量变化的曲线图。从图中可以看出,随着掺杂浓度的增加,介电函数实部  $\epsilon_1$  的峰值向高能方向移动,这主要是由于高浓度掺杂导致的 Burstein-Moss 移动造成的。在低能段,介电函数实部随着光子能量的增加而增大,当能量大约在 1.9 eV、2.6 eV、2.9 eV、3.3 eV 时达到最大值,峰值随掺杂浓度的增加而降低。但随着光子能量的继续增大,此时由于三种掺杂体系中杂质散射和带间跃迁光吸收明显增强,反射强度减弱,介电函数实部  $\epsilon_1$  逐渐减小。另外,随着掺杂浓度的增加, $\epsilon_1$  的峰值宽度明显增大,已有研究<sup>[17]</sup>表明 ZnO 复介电函数峰值主要来源于激子跃

迁,峰值宽度与载流子以及激子寿命成反比。在 AZO 体系中,随着掺杂浓度增加,载流子—电子浓度增大,体系中电子—空穴对吸引势由于被围绕在激子周围的电子屏蔽,导致激子寿命和稳定性下降,峰值宽度加大。这与前面得到的电子结构计算结果一致。对于介电函数虚部,计算得到的三种掺杂体系的静态介电常数  $\epsilon_0$  大约为 3.0~3.9。从图中还可以看出,由于自由载流子光吸收的明显增强, $\epsilon_2$  的值随着光子能量的增加而增大,同时出现了一些显著的介电峰。

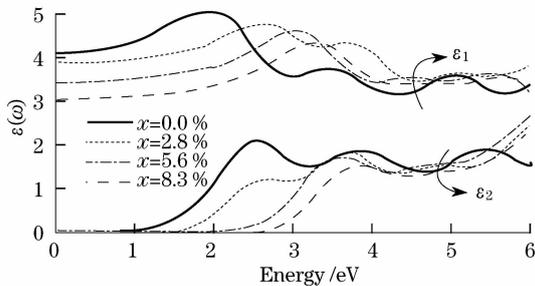


图 8 AZO 体系复介电函数

Fig. 8 Dielectric function of AZO system

#### 4.2 AZO 透射光谱

图 9 为未掺杂和三种掺杂 AZO 体系光学透过率的计算结果。图中显示在可见光范围内随着波长增加,体系的光学透过率略有波动,当波长范围在 460 nm 到 1200 nm 的可见光区透过率均高于 85%,与实验测量得到的透射光谱相符合<sup>[18,19]</sup>。从我们上面的计算结果可以看出;AZO 体系的光学透过率显著提高的主要原因是:首先体系的光学带隙随着掺杂浓度的增加而展宽;其次杂质原子 Al 在费米能级处的态密度相对比较低,电子的跃迁几率减小,光吸收减弱,这些都是 AZO 透明导电薄膜具有较高光学透明度的主要原因。

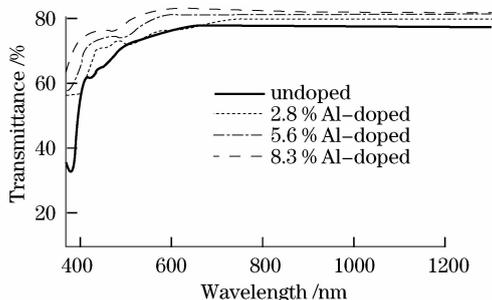


图 9 AZO 体系透射光谱图

Fig. 9 Optical transmittance spectra of AZO system

另外,从图中可以明显看出,随着 Al 掺杂浓度的增大,紫外吸收限发生明显蓝移。根据 Drude 理论<sup>[20]</sup>,自由电子吸收的最大等离子体波长和载流子

浓度的关系可以用下式描述

$$\frac{\partial \lambda}{\partial N} < 0 \quad (10)$$

式中  $N$  为载流子浓度, $\lambda$  为最大等离子体波长。对透明导电薄膜,波长大于  $\lambda$  的电磁波表现为高反射,波长小于  $\lambda$  的电磁波表现为高透过。即  $\lambda$  决定了薄膜可见光区的波长上限。从 Drude 公式可知, $\lambda$  与载流子浓度的关系成反比关系,也就是载流子浓度越大,薄膜可见光透过区域的波长上限越小。因而随着掺杂浓度的增加,可见光区的截止波长发生蓝移。

## 5 结 论

应用第一性原理研究了掺杂 AZO 透明导电材料的电子结构与光学性质,讨论了掺杂对 AZO 体系电子结构、态密度和光学性质的影响。研究表明掺杂后在导带底出现大量由掺杂原子贡献的自由载流子,明显提高了电导率,改善了 AZO 体系的导电性能;整个能带向低能方向漂移,费米能级进入导带,简并化加剧;光学性质计算结果表明随着 Al 掺杂浓度的增加,透过率均高于 85%,紫外吸收线发生明显蓝移。

## 参 考 文 献

- Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(4):534~537
- 刘耀东, 赵磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4):534~537
- Atsushi Sasaki, Wakana Hara, Akifumi Matsuda *et al.*. Buffer-enhanced room-temperature growth and characterization of epitaxial ZnO thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(23):231911-1~231911-3
- J. N. Dayan, S. R. Sainkar, S. R. Karekar *et al.*. Formulation and characterization of ZnO/Sb thick-film gas sensors [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **325**(1-2):254~258
- Yang Yifa, Long Hua, Yang Guang *et al.*. Effect of Temperature on Structure and Properties of Femtosecond Laser Deposited Silicon Based Zinc Oxide Thin Films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(9):1282~1286
- 杨义发, 龙华, 杨光等. 温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的结构和性能的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9):1282~1286
- Zheng Dingwei, Ni Sheng, Zhao Qiang *et al.*. Structure and Optical properties of ZnO Films DC Reactively Sputtered at Different Oxygen Partial Pressure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4):739~743
- 郑丁威, 倪晟, 赵强等. 不同氧分压下直流反应溅射 ZnO 薄膜的结构和光学特性[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4):739~743
- S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard *et al.*. First principles methods using CASTEP[J]. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 2005, **220**(5-6):567~570
- M. Marlo, V. Milman. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange correlation functionals[J]. *Phys. Rev. B.*, 2000, **62**(4):2899~2907

- 8 Sheng Xuechu, *Spectrum and optical property of demiconductor* [M]. Beijing: Science press, 1992, 76~94  
沈学础. 半导体光谱和光学性质(第二版)[M]. 北京:科学出版社,1992, 76~94
- 9 U. Rössler. Energy bands of hexagonal III-V semiconductors [J]. *Phys. Rev.*, 1969, **184**:733~738
- 10 Y. N. Xu, W. Y. Ching. Electronic, optical and structure properties of some wurtzite crystals[J]. *Phys. Rev. B.*, 1993, **48**:4335~4339
- 11 J. E. Jaffe, N. M. Harrison, A. C. Hess. Ab initio study of ZnO (1010) surface relaxation [J]. *Phys. Rev. B.*, 1994, **49**: 11153~11158
- 12 S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus *et al.*. Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(4):043709
- 13 P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello *et al.*. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films [J]. *Vacuum*, 2002, **64**(2-3):281~285
- 14 G. B. Gabriela, G. B. Gonzalez, J. B. Cohen *et al.*. Neutron Diffraction Study of the Defect Structure of Indium-Tin-Oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(5):2550~2555
- 15 V. K. Miloslavskii, P. S. Pogrebniak, A. M. Gorkii *State et al.*. The Burstein-Moss Effect in Poly crystalline ZnO Films[J]. 2006, **51**(2):99~102
- 16 E. Burstein. Anomalous optical absorption limit in InSb[J]. *Phys. Rev.*, 1954, **93**:632~636
- 17 G. E. Jellison, L. A. Boatner, V. Duuta *et al.*. Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry [J]. *Phys. Rev. B.*, 2001, **65**:049902
- 18 M. Wang, K. E. Lee, S. H. Hahn. Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films [J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(4-5):1118~1121
- 19 He Hongbo, Yi Kui, Fan Zhengxiu. Optical properties of ZnO thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(6):799~802  
贺洪波, 易 葵, 范正修. ZnO 薄膜的光学性质研究[J]. 光学学报, 1998, **18**(6):799~802
- 20 K. Ishiguro, J. Sasaki, T. Arai *et al.*. Optical and electrical properties of tin oxide films[J]. *J. Phys. Soc. of Japan.*, 1958, **13**(3):296~304