

金属掺杂ZnO纳米材料及 多层复合结构

陈海霞◇著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

金属掺杂 ZnO 纳米材料及 多层复合结构

陈海霞 著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统研究了各种金属掺杂 ZnO 纳米材料及其多层复合结构的制备和发光性质。内容包括 Al 掺杂、Al 和 Zn 共掺以及 Al 和 N 共掺 ZnO 纳米薄膜的制备和光学性质; 过渡金属 Ti、Mg 和 Cu 掺杂 ZnO 纳米薄膜的制备和光学性质; 高度晶格失配的 ZnO/Cu₃N 多层结构、Si/Al₂O₃/Zn/ZnO 多层结构和 ZnO/Cu/Al₂O₃ 三明治结构的制备和光学性质。

本书可以作为从事材料物理学和纳米科技相关专业师生和研究人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

金属掺杂 ZnO 纳米材料及多层复合结构 /
陈海霞著. —北京: 中国石化出版社, 2018. 12
ISBN 978-7-5114-5154-5

I. ①金… II. ①陈… III. ①金属-掺杂-氧化锌-
纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 283045 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

http://www.sinopec-press.com

E-mail: press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710×1000 毫米 16 开本 11.25 印张 198 千字

2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

定价: 58.00 元

前 言

ZnO 是一种非常重要的直接宽带隙半导体材料，被誉为是第三代半导体材料；具有六角纤锌矿晶体结构，室温下禁带宽度为 $3.2\sim 3.4\text{eV}$ ，激子束缚能高达 60meV ，这使得其在低温甚至在室温下都能产生基于激子复合的激光发射行为。ZnO 无毒，原料廉价易得，且具有较高的化学、机械稳定性及优异的压电、光电、气敏、透明导电、紫外受激辐射等特性，使得 ZnO 具有广泛的用途，如表面声波器、平面光波导、透明电极、透明导电膜、紫外光探测器、压电器件、压敏器件、光发射二极管、蓝/紫外发光器件和气敏传感器等。对 ZnO 纳米薄膜材料的结构和光学性质进行深入的研究，有助于理解薄膜的发光机理，能为下一步在光发射器件领域产生广泛的应用奠定基础。

ZnO 材料在半导体材料领域所获得的持久且不断高涨的研究热情主要表现在：一是高达 60meV 的激子束缚能，高的激子束缚能对于制作室温紫外 LED 和 LD 器件极为有利，可以极大地降低发光器件的阈值并提高器件的温度稳定性和发光效率。二是良好的化学及热稳定性，高的化学和热稳定性可以使器件在室温甚至更高温度运转时不至于造成缺陷的大量增殖，从而延长其使用寿命。三是相对较低的生长温度可以减小热失配缺陷，降低异质外延层间的互扩散，有利于形成陡峭的异质结。

到目前为止，未掺杂 ZnO 的研究已经在慢慢地走向完善与成熟。近年内，利用掺杂和设计各种复合结构对 ZnO 进行改性，使其光学、电学、磁学等特性逐步优化的 ZnO 基纳米薄膜材料的研究正在进行。作者基于对此领域多年的研究，将成果汇成此书。全书共 5 章：第 1 章介绍 ZnO 纳米材料的实验制备方法与表征方法、理论模拟方法以及 ZnO 纳米材料的发展趋势和应用前景；第 2 章研究了 Al 掺杂、Al 和 Zn 共掺以及 Al 和 N 共掺 ZnO 纳米薄膜的制备和光学性质；第 3 章

研究了几种过渡金属掺杂 ZnO 纳米薄膜的制备和光学性质；第 4 章研究了几种 ZnO 基多层复合结构的制备和光学性质；第 5 章对全书进行了总结，并对未来进行了展望。

作者一直以来从事 ZnO 纳米功能材料的结构和物性的研究，在撰写过程中，美国佐治亚南方大学的王笑军教授和马力教授提出了许多有益的建议。此外，本书的撰写获西安石油大学优秀学术著作出版基金、国家自然科学基金(项目号：11804273；11447116)、陕西省自然科学基金基础研究计划项目(项目号：2016JQ5037)、陕西省教育厅专项科研计划项目(项目号：16JK1601；12JK0426)和西安石油大学青年拔尖人才项目资助出版，作者在此一并表示最衷心的感谢。

由于作者水平有限，加之纳米材料是一门新兴的学科，且知识面广，疏漏和错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 ZnO 纳米材料概述	(1)
1.2 ZnO 纳米材料的实验制备与表征	(14)
1.2.1 ZnO 纳米材料的实验制备方法	(14)
1.2.2 ZnO 纳米材料的表征方法	(26)
1.3 ZnO 纳米材料的理论模拟方法	(43)
1.3.1 量子化学法	(43)
1.3.2 分子动力法	(43)
1.3.3 Monte Carlo 法	(44)
1.4 ZnO 纳米材料的发展趋势与应用前景	(45)
1.4.1 ZnO 纳米材料的发展趋势	(45)
1.4.2 ZnO 纳米材料的应用前景	(50)
第 2 章 共掺杂 ZnO 薄膜的制备及光学性质	(55)
2.1 引言	(55)
2.2 Al 掺杂 ZnO 薄膜的制备及光学性质	(55)
2.2.1 Al 掺杂 ZnO 薄膜的制备	(55)
2.2.2 Al 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质	(57)
2.3 Al 和 Zn 共掺杂 ZnO 薄膜的制备及光学性质	(78)
2.3.1 Al 和 Zn 共掺杂 ZnO 薄膜的制备	(78)
2.3.2 Al 和 Zn 共掺杂 ZnO 薄膜的光学性质	(79)
2.4 Al 和 N 共掺杂 ZnO 薄膜的制备及光学性质	(87)
2.4.1 Al 和 N 共掺杂 ZnO 薄膜的制备	(87)
2.4.2 Al 和 N 共掺杂 ZnO 薄膜的光学性质	(87)
2.5 小结	(92)

第3章 过渡金属掺杂 ZnO 薄膜的制备和光学性质	(93)
3.1 引言	(93)
3.2 Ti 掺杂 ZnO 薄膜的制备及光学性质	(93)
3.2.1 Ti 掺杂 ZnO 薄膜的制备	(93)
3.2.2 Ti 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质	(94)
3.3 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的制备及光学性质	(108)
3.3.1 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的制备	(108)
3.3.2 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质	(108)
3.4 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的制备及光学性质	(116)
3.4.1 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的制备	(116)
3.4.2 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质	(117)
3.5 小结	(128)
第4章 ZnO 基复合结构的制备和光学性质	(130)
4.1 引言	(130)
4.2 高度晶格失配 ZnO/Cu ₃ N 多层膜的制备和光学性质	(131)
4.2.1 高度晶格失配 ZnO/Cu ₃ N 多层膜的制备	(131)
4.2.2 高度晶格失配 ZnO/Cu ₃ N 多层膜的光学性质	(132)
4.3 Si/Al ₂ O ₃ /Zn/ZnO 多层薄膜的制备和光学性质	(140)
4.3.1 Si/Al ₂ O ₃ /Zn/ZnO 多层薄膜的制备	(140)
4.3.2 Si/Al ₂ O ₃ /Zn/ZnO 多层薄膜的光学性质	(141)
4.4 ZnO/Cu/Al ₂ O ₃ 三明治结构薄膜的制备和光学性质	(147)
4.4.1 ZnO/Cu/Al ₂ O ₃ 三明治结构薄膜的制备	(147)
4.4.2 ZnO/Cu/Al ₂ O ₃ 三明治结构薄膜的光学性质	(148)
4.5 小结	(152)
第5章 总结	(154)
5.1 结论	(154)
5.2 展望	(157)
参考文献	(163)

第 1 章 绪 论

1.1 ZnO 纳米材料概述

ZnO 具有独特的性质,例如,ZnO 是一种自激活半导体材料,具有六角纤锌矿晶体结构,室温下直接带隙宽度为 $3.2 \sim 3.4\text{eV}$,ZnO 的激子束缚能高达 60meV ,在如此高的激子结合能的情况下,激子在室温下不应该被热激发,这样就大大降低了室温下的激发阈值,并且改善了 ZnO 材料的激发发射性能。总体而言,ZnO 具有比其他宽禁带半导体材料更为优越的特性,纳米 ZnO 在橡胶、陶瓷、日用化工、涂料、磁性材料等方面具有广泛的用途,可用来制造气体传感器、荧光体、紫外线遮蔽材料、变阻器、图像记录材料、压敏材料、压电材料、高效催化剂等。如利用纳米 ZnO 的电阻变化制成气体报警器;利用纳米 ZnO 的紫外屏蔽能力,可制成紫外线过滤器,化妆品防晒霜等产品;利用 ZnO 半导体光敏理论,纳米 ZnO 可作高效催化剂,用于降解废水中有机污染物,净化环境。目前开发和应用纳米 ZnO 已成为科技界关注的焦点。

纳米 ZnO 的研究始于 20 世纪 90 年代,作为晶体结构的功能半导体材料应用的特征维度尺寸在纳米数量级($1 \sim 100\text{nm}$)。由于 ZnO 纳米材料是六方纤锌矿结构,并且因其纳米晶化引起的量子尺寸效应等因素的影响而具有特殊的电学、光学、磁学等性质。纳米氧化锌的粒径在 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间,由于纳米氧化锌颗粒尺寸更细,比表面积增大,纳米 ZnO 产生的小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道,这在体状材料中不存在。这些效应等表现出许多特殊的性质,例如压电性、非迁移性、荧光性、紫外光的吸收和散射等。它是一种新颖、功能强大且精细的 21 世纪无机产品,可用于制造荧光粉、气体传感器、压电材料、压敏电阻、高效催化剂、UV 屏蔽材料、磁性材料、成像材料和塑料薄膜。

纳米 ZnO 在油漆涂料、橡胶材料、陶瓷产品等各个领域得到了广泛的应用,采用纳米 ZnO 所制备材料的性能要比采用体状 ZnO 所制备材料的性能更为优良和卓越。以下描述了纳米 ZnO 在各个领域的优越性,例如:(1)于泳研究组对

ZnO 对橡胶性能影响的实验中, 比较了不同比表面积的纳米 ZnO 对橡胶性能的影响, 结果表明, 纳米 ZnO 化合物的变形减小, 胎面化合物会随着压缩疲劳温度的升高, 橡胶的性能会提高; (2) 陶瓷材料在三种支柱材料中占有重要地位, 在众多陶瓷材料中, 纳米陶瓷比传统陶瓷材料更为广泛传播, 在陶瓷产品中添加了纳米 ZnO, 增加了陶瓷产品的亮度, 烧结了陶瓷。就常规陶瓷而言, 所制备的陶瓷制品在抗菌、除臭和有机分解方面与传统陶瓷相比表现出更好的性能; (3) 众所周知, ZnO 也是一种紫外线屏蔽剂, 其作用机理是基于其对紫外线的吸收和散射, 与体状 ZnO 相比, 纳米 ZnO 不仅具有强烈的紫外线吸收和散射作用, 而且具有透明性较高, 可见光吸收较弱的特性, 可广泛用于防晒化妆品中; (4) 研究人员在不断发展的色彩和研究中发现: 掺杂纳米 ZnO 涂层材料的抗大气腐蚀能力和其光解组分的速率更低, 脱色时间更长, 并能防止紫外线辐射。Ammala 等通过不透明降解测试, 已经发现富含纳米 ZnO 的涂层比有机胺光干涉更有效; (5) 在电化学领域, 由于纳米 ZnO 具有较强的耐腐蚀性, 抗氧化性, 高熔点和机电耦合性, 因此在化学能源领域具有潜在的应用前景。(6) 研究人员发现, 由于纳米 ZnO 具有较大的表面积, 在光照条件下, 纳米 ZnO 可以将难分解的有机染料分解成 H_2O 和 CO_2 的速度比体状 ZnO 快得多。上表面原子的配位并不完美, 纳米 ZnO 由于不同的表面键和颗粒内部结构, 具有更多的表面活性位点和更强的光催化活性, 具有更好的光催化活性。

1999 年 10 月, 在美国召开了首届 ZnO 专题国际研讨会, 会议认为“目前 ZnO 的研究如同 Si 和 Ge 的初期研究”。因此, 世界上逐渐掀起了 ZnO 材料研究开发应用的热潮。截至目前, 已有的科学研究结果表明宽带隙半导体 ZnO 是最能替代稀土荧光发射材料的有效且无毒的固态光发射材料, 因此研究 ZnO 的光学特性有着非常重要的意义。

(1) ZnO 简介

ZnO 无毒, 原料廉价易得, 且具有较高的化学、机械稳定性及优异的光电学特性, 有望在光发射二极管(LED)、透明电极、蓝/紫光发射器件等方面产生广泛的应用。ZnO 材料在半导体材料领域所获得的持久且不断高涨的研究热情主要表现在: ①其高达 60meV 的激子束缚能, 高的激子束缚能对于制作室温紫外 LED 和 LD 器件极为有利, 可以极大地降低发光器件的阈值并提高器件的温度稳定性和发光效率。②良好的化学及热稳定性。高的化学和热稳定性可以使器件在室温甚至更高温度运转时不至于造成缺陷的大量增殖, 从而延长其使用寿命。③相对较低的生长温度可以减小热失配缺陷, 降低异质外延层间的互扩散, 有利于

形成陡峭的异质结。表 1.1 列出了 ZnO 材料的各种物理参数。

表 1.1 ZnO 材料的各种物理参数

物理参数	符号	数值
晶体结构	P63mc	六角纤锌矿
晶格常数/ $\text{\AA}$	a_0	3.2495
	c_0	5.2069
分子量	M	81.389
密度/ (g/cm^3)	ρ	5.6
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	T_m	1975
电子有效质量 m_0	m_e^*	0.24
热熔/ (J/kg)	C_v	0.494
室温禁带宽度/eV	E_g	3.37
激子束缚能/meV	E_{ex}	60
莫氏硬度		4.5
辐射阻抗/MeV		2
热导率/ $[\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})]$	σ_v	0.595(a 轴方向)
		1.2(c 轴方向)
热胀系数/ $(10^{-6}/\text{K})$	$\Delta a/a$	6.5
	$\Delta c/c$	3.0
介电系数	ε	8.656
压电系数	e	$e_{31} = -0.61$
		$e_{33} = 1.14$
		$e_{13} = -0.59$

(2) ZnO 的晶体结构

一般而言，II-VI族二元复合半导体的晶体结构是 Zn 闪锌矿或者六角纤锌矿结构，即四面体中心的一个阴离子被周围四个阳离子所包围，反之亦然。这个四面体的结合是典型的 sp^3 共价键，但这些材料也有着离子型特征。ZnO 就是一种 II-VI族二元复合半导体材料，它的离子性介于共价型和离子型半导体之间。ZnO 晶体有三种结构：六角纤锌矿结构、立方闪锌矿结构，以及比较罕见的岩盐矿结构，如图 1.1 所示。纤锌矿结构在三者中稳定性最高，因而最常见。立方闪锌矿结构可由逐渐在表面生成 ZnO 的方式获得。在两种晶体中，每个锌或氧原子都与相邻原子组成以其为中心的正四面体结构。岩盐矿结构则只曾在 $1 \times 10^{10} \text{ Pa}$

的高压条件下被观察到。

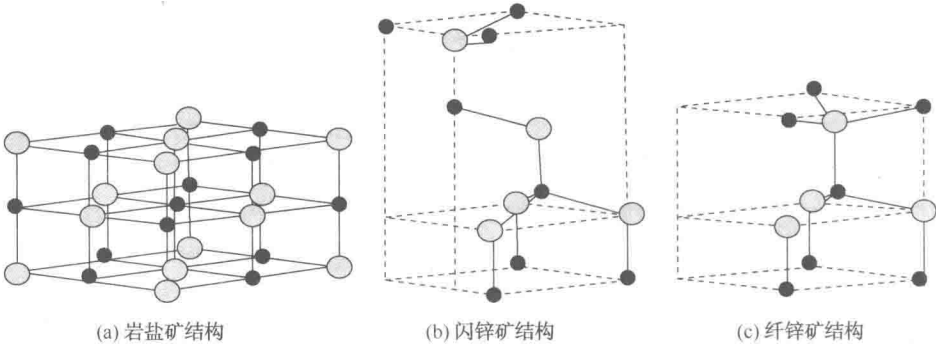


图 1.1 ZnO 的三种晶体结构

Jaffe 和 Hess 采用晶体的原子轨道线性组合第一性原理计算了三种结构的基态能量(是原胞体积的函数)，结合三阶的经验 Murnaghan 方程来计算材料的结构特征。Murnaghan 方程如下：

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad (1.1)$$

其中 E_0 , V_0 和 B_0 分别是总能量，一个 ZnO 原胞的体积和零压强下的体积模量， $B' = dB/dP$ 被假设为一个常数。在计算中， E_0 被近似为独立中性 Zn 原子和 O 原子的总能量。由计算可知，在纤锌矿结构的 ZnO 中，总能量(近似等于每个键的结合能)为 -5.658eV ，而在闪锌矿结构和岩盐矿结构中分别变为 -5.606 和 -5.416eV 。后来，Jaffe 等又采用局域密度近似和广义梯度近似密度泛函理论中的交换关联函数计算了 ZnO 结构中的总能量和电子结构，计算中 ZnO 的内聚能是由相应独立原子的能量中减去平衡晶格常数 ZnO 原胞的总能量。采用局域密度近似泛函理论计算所得 ZnO 纤锌矿结构、闪锌矿结构和岩盐矿结构的平衡内聚能分别是 -9.769 、 -9.754 和 -9.611eV ，与实验结果很好地吻合。采用广义梯度近似密度泛函理论计算所得的结果分别是 -7.692 、 -7.679 和 -7.455eV 。

纤锌矿结构、闪锌矿结构有中心对称性，但都没有轴对称性。晶体的对称性质使得纤锌矿结构具有压电效应和焦热点效应，闪锌矿结构具有压电效应。纤锌矿结构的点群为 $6mm$ (国际符号表示)，空间群是 $P63mc$ 。晶格常量中， $a = 3.25\text{\AA}$ ， $c = 5.2\text{\AA}$ ； c/a 比率约为 1.60，接近 1.633 的理想六边形比例，如图 1.2 所示。结构由两个相互贯穿的六角密堆积(hcp)子晶格，每一个子晶格包含一种在分数坐标中沿 c 轴 $3u$ (u 是键长或者最近邻距离 b 除以 c ，在理想晶格中为

The diagram illustrates the layered structure of ZnO. It shows two adjacent layers of Zn atoms (top and bottom) and one layer of O atoms in between. The top and bottom Zn layers are shaded gray. Atoms are represented by circles labeled 'Zn' or 'O'. Lattice vectors a , b_1 , b_2 , b_3 and the vertical vector c are shown. Angles α and β are indicated. A dashed line represents the $b = u \times c$ direction. A vertical arrow on the right indicates the [0001] direction.

u 参数是键长或者最近邻距离 b 除以 c (理想晶格中为 0.375), α 和 β (理想晶格中为 109.47°) 是键角

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^3}\right) + \frac{1}{4} \quad (1.2)$$

和其他 II-VI 族半导体一样, 如果给晶体一个适当的压力, 将会使 ZnO 纤锌矿结构转化成岩盐矿结构 (NaCl)。这是由于晶格维数的下降引起了离子间库仑力作用更有助于形成离子型, 而不是共价键特性。岩盐矿结构的对称群是 $Fm\bar{3}m$ 且结构是六倍协调的。然而, 通过外延法是不可能生长出稳定的岩盐矿结构。根据 Bates 等的报道, 在压强大约 10 GPa 和体积降低 17% 的条件下, ZnO 将从纤锌矿结构转化成岩盐矿结构。并且他们发现甚至在常压和温度高于 100°C 的条件下, 高压的立方结构是亚稳定的。这种四面体配位使得 ZnO 为非中心对称的极性晶体结构, 从而具有压电和热电等性质。通过对比原位 X 射线衍射谱和 X 射线光电子能谱可知, 相变在室温下是可逆的。当压强从 (9.1 ± 0.2) GPa 开始, 随着压强增加可以观察到纤锌矿到岩盐晶体的清晰变化, 当压强在 $9.1 \sim 9.6$ GPa

时, 纤锌矿和岩盐晶体这两种相共存, 纤锌矿到岩盐晶体的结构变化在 9.6GPa 时完成, 导致晶胞体积变化了 16.7%; 当减小压强, 可以观察到 ZnO 在压强为 (1.9 ± 0.2) GPa 时可以恢复到纤锌矿结构, 压强低于 (1.9 ± 0.2) GPa 时会呈现单一相。在理论方面, 运用第一性原理研究高折射率 ZnO 的压缩参数。在局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)之下, 全势线性多重轨道与密度泛函理论彼此很接近。在理论计算和实验结果之间有一个明确的比较, 对于高折射率的固体采用简单结构测量它的结构和压缩参数, 理论计算和实验通常被限制在相同的压强范围之内, 并且实验与理论数据非常接近。

(3) ZnO 的晶格参数

半导体的晶格参数通常与下列因素有关: ①占据导带的最小自由电子浓度; ②外部原子和缺陷的浓度; ③外部应力; ④温度等。对于六角纤锌矿结构的 ZnO, 其 a 轴晶格常数为 $3.249\text{\AA}$, c 轴晶格常数为 $5.207\text{\AA}$, $c/a = 1.602$, 比理想的六方密堆积结构的 1.633 稍小。 c 轴方向的 Zn-O 间距为 0.1992nm , 其他方向的间距为 0.1973nm 。后来也有研究者认为 c 与 a 之比和 u 值变化的范围稍微宽了一些, 分别是 1.593 到 1.6035 和 0.383 到 0.3856, 理想纤锌矿晶体的误差可能是由于晶格的稳定性和离子性。晶格膨胀正比于最小导带的形变势能并且反比于载体密度和体积弹性模量。 u 参数的变化效果可能会使 c/a 和 u 参数的理想关系不再满足, 通过记录 X 射线强度的依赖性变化可以说明轴比和 u 参数的关系是孤立的, 当 c/a 和 u 参数满足理想的关系时, 压强达到结构变化的值时纤锌矿晶格变得更密集。

晶胞中以 Zn 原子为中心与周围的四个 O 原子形成一个四面体。同理, Zn 以 O 原子为中心也形成一个四面体。Zn 原子和 O 原子各自组成一个六方密堆积结构的子格子, 这两个子格子沿 c 轴平移 $0.385c$, 套构形成纤锌矿结构。也就是说纤锌矿结构的 ZnO 是由一系列 O 原子层和 Zn 原子层构成的双原子层堆积起来的, 如图 1.3 所示, 从(0001)方向看, 为 AaBbAaBb 式排列, 这种排列导致 ZnO 具有一个 Zn 极化面[用(0001)面表示]和一个 O 极化面[用(000 $\bar{1}$)面表示], 这两种极化面具有不同的性质。实验表明, ZnO 的(0001)面具有最低的表面自由能, 在平衡状态下是光滑面, 因此该晶体具有强烈的(0001)面择优取向生长的特性, 或称为 c 轴择优取向性。

(4) ZnO 的能带结构

半导体的能带结构决定于它的潜在应用, 一些不同复杂程度的理论方法已经

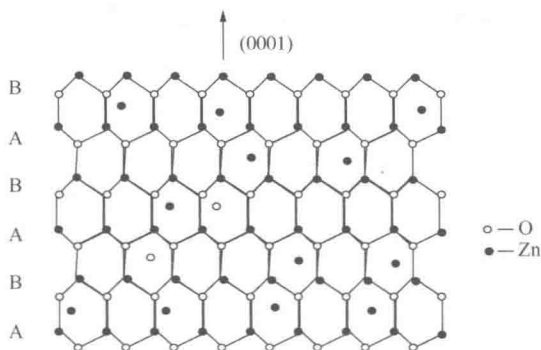


图 1.3 纤锌矿 ZnO 晶体的原子点阵示意图

被应用于计算 ZnO 的纤锌矿、闪锌矿和岩盐结构的能带结构。关于纤锌矿 ZnO 中电子能态的能带结构已经被报道。X 射线衍射、紫外反射、吸收或透射等通常被用于测量固体中的电子能级，这些方法主要用于测量由电子能级（如：从较高的价带状态到较高的导带状态与较低价带状态）或集体激发模式引起的能量差。基于光电效应延伸到 X 射线能区的重要方法，不存在非弹性散射能级的电子发射所对应的发射谱上的峰值，这个峰值通常出现在光谱中的尾区。角分辨光电子能谱技术开始应用，这种技术和同步辐射激发都被认为是一种有力的工具，在假定 k 守恒和单一近自由电子的情况下这种工具能够决定实验体和表面电子能带结构。

ZnO 能带结构的理论计算主要包括局域密度近似，由于阳离子的 d 电子使得计算变得非常复杂。如果将 d 电子作为核心电子，则计算出的纤锌矿 ZnO 晶格常数低于实验值 18%，而将 d 电子作为价带电子则计算出的晶格参数非常准确。然而，即使 d 电子考虑的正确，标准 LDA 计算结果显示出明显的缺点，占据 d 带的阳离子大致位于 3eV 的高能处。此外，它们与阴离子的相互作用被人为的扩大。例如，局域密度近似计算 ZnO 的带隙是 $E_g = 0.23\text{eV}$ ，与真实值 3.37eV 差距很大。对于一个强烈的局域态系统的定量描述来说，自相互作用修正对局域密度近似非常重要，如三维电子态系统。作为和实验数据的比较，高激发态能带导致 $p-d$ 能带和氧的 $2p$ 能带之间强的相互作用掩盖了局域密度近似的标准结果。自相互作用修正伪势的结果与实验更吻合。与标准的局域密度近似相比，局域密度近似-自相互作用修正伪势得到的近似值与能隙、带宽的实验结果非常接近。然而， d 带导致能量比它的实验值大致低 1eV，这偏差是由于测量激子能量时受到电子弛豫的影响。

在纤锌矿结构材料中，能带极值都在 Γ 点。其极值附近的等能面公式为：

$$E = A \cdot (k_x^2 + k_y^2) - B \cdot k_z^2 \pm C \cdot (k_x^2 + k_y^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

ZnO 的导带呈 s 型，具有 Γ_7 对称性；价带呈 p 型，由于晶体势场和自旋轨道相互作用而劈裂成三个态 A、B 和 C，对应于不同的自由激子发射态，分别具有 Γ_9 、 Γ_7 、 Γ_7 对称性， Γ_7 主要由 p_x 和 p_y 轨道组成，并具有少量 p_z 轨道特征， Γ_9 由纯 p_x 和 p_y 轨道组成。A、B 能级的间距为 6meV，B、C 能级的间距为 38meV。其中 z 方向平行于 c 轴，因此在导带极小和价带极大附近，等能面都是以 c 轴为主轴的椭球面，如图 1.4 所示。

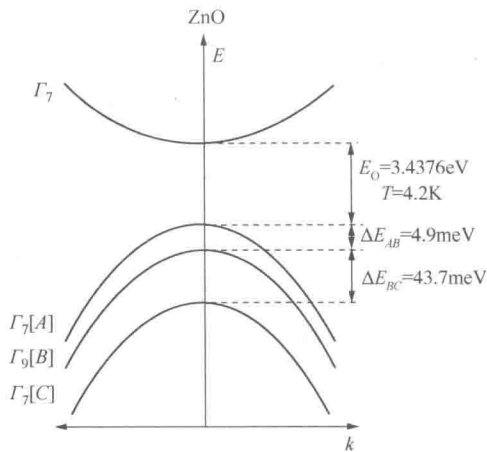


图 1.4 ZnO 的能带结构图

纤锌矿结构的 ZnO 在 0K 时的禁带宽度约为 3.44eV，室温下的禁带宽度约为 3.37eV，ZnO 晶体的熔点是 1975℃，密度为 5.6g/cm³；ZnO 的激子束缚能高达 60meV，这是其室温下热离化能(26meV)的 2.31 倍，所以室温下 ZnO 中可以存在大量的激子，而激子散射所诱导的激射阈值要比通常依靠电子—空穴等离子体复合形成的激射阈值要低，因此与 ZnSe(22meV)、ZnS(40meV)和 GaN(25meV)相比，ZnO 非常适于制备室温或更高温度下的高效率、受激发射器件。

(5) 力学特性

材料的力学特性包括各种概念，如硬度、压电常数、杨氏和体积模量、屈服强度等。在六角晶体中有五个相互独立的弹性常数： C_{11} ， C_{33} ， C_{12} ， C_{13} 和 C_{44} 。其中 C_{11} 和 C_{33} 分别是沿着[1000]和[0001]两个方向的纵模， C_{44} 和 $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ (由于对称)可分别由沿着[1000]和[0001]两个方向传播的横模声速决定，

剩下的常数 C_{13} 是与沿着其他基本对称方向传播的模速有关, 例如 $[0011]$ 方向。体积模量是由下面方程决定的:

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (1.4)$$

虽然纤锌矿 ZnO 是各向同性, 但分别在 $[001]$ 和 $[100]$ 两个方向上的切向声速 $V_{\text{TA}1}$ 和 $V_{\text{TA}2}$ 仅有非常小的区别 ($V_{\text{TA}2}/V_{\text{TA}1} = 0.98$)。在等向近似下, 杨氏模量 E 和剪切模量 G 可分别通过关系式 $E = 3B(1 - 2\nu)$ 和 $G = E/2(1 + \nu)$ 计算。 ν 是泊松比, 可通过 $\nu = C_{13}/(C_{11} + C_{12})$ 给出。超声波测量已被认为是确定复合材料弹性模量的最精确的方法, 这种方法需要薄单晶样品(约 1cm 厚), 为了使得测量准确, 要求平面波声脉冲穿过晶体传播, 准纵波和水平极化波的波速, 可以使用以下关系式计算 C_{13} :

$$C_{13} = \frac{1}{\cos\alpha\sin\alpha} [(\lambda_{22} - \rho V)(\lambda_{33} - \rho V^2)]^{1/2} - C_{44} \quad (1.5)$$

$$\lambda_{22} = C_{11}\cos^2\alpha + C_{44}\sin^2\alpha \quad (1.6)$$

$$\lambda_{33} = C_{44}\cos^2\alpha + C_{33}\sin^2\alpha$$

其中, α 是传播方向与 c 轴之间的夹角, ρ 是单位体积内的质量。 V 是准纵波和水平极化波的波速。作为一种光学技术, 布里渊散射可以测定弹性常数和存在热激发光相互作用材料中的体积模量, 特别是晶体中的声子。在这种技术中, 弹性常数 C_{11} 和 C_{66} 可以直接通过测量平行于晶体表面传播的纵模和切变横模的相速度得到, 其余的常数 C_{13} 、 C_{33} 和 C_{44} , 可以通过测量表面评价的瑞利面波的相速度和不同角度的纵向体声波的相速度来测定。各种形式的 X 射线衍射, 如能量色散 X 射线衍射能谱、角 X 射线衍射和 X 射线吸收能谱, 这些都能被用来确定晶格参数随压力的变化关系。一种广泛使用的方法是 Murnaghan 状态方程和体积弹性模量, 这是基于体积模量与压力是线性关系的假设, 可以推导为:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'} \quad (1.7)$$

其中 B 和 V_0 分别代表常压下体积模量和单位体积, B' 是 B 关于压力的导数。X 射线衍射可以做等温体积弹性模量的测定。除了实验研究, 大量的理论计算也被用来确定 ZnO 的力学性能, 大多数的计算都是基于密度泛函理论在使用各种类型的交换相关泛函的 LDA, 无论是平面波展开为伪势或 LMTO 方法。

(6) ZnO 的压电特性

与 GaN 和 AlN 等金属氮化物相比, ZnO 具有高的压电张量, 这使得它在许

多技术上有重要的潜在应用。在六方纤锌矿结构中, 压电张量有三个独立的分量; 在闪锌矿结构中, 只用一个独立的分量 e_{14} 可表征其全部的压电张量。纤锌矿结构中的其他两个分量测量了在零电场下 c 轴的极化和沿着 c 轴或基底平面的应变, 相关的关系式如下:

$$p_z^{\text{piezo}} = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}\varepsilon_{\perp} \quad (1.8)$$

其中 ε_z 和 $\varepsilon_{\perp}$ 分别是基底平面沿 c 轴和垂直于 c 轴方向的应变; e_{33} 和 e_{31} 是压电系数。通常为了简化, 第三个独立的相关于极化切向应变的压电张量系数 e_{12} 通常被忽略。压电张量符号一般是固定不变的, 假设沿 c 轴的正方向是从阳离子到阴离子。

ZnO 晶体结构为六角纤锌矿结构, ZnO 薄膜具有 c 轴择优取向的特点。ZnO 在 c 轴方向上具有一个带正电的 Zn 极化面 (001), 一个带负电的 O 极化面 ($\bar{0}01$)。这种 c 面的极化分布使得 Zn 面和 O 面具有不同的性质, 使结构缺乏对称中心, 决定了它具有良好的压电性能和较高的机电耦合系数。ZnO 具有很高的压电系数 ($e_{33} = 1.14\text{C/m}^2$), 这在所有四面体结构的半导体中是最大的。Corso 等利用全电子模型解释了 ZnO 的压电特性, 研究表明 ZnO 的压电性质来源于 ZnO 中阳离子和阴离子晶格应力的释放。通过计算得到 e_{31} 和 e_{33} 分别在 $0.39 \sim 0.66\text{C/m}^2$ (多数情况下在 0.52C/m^2) 和 $0.92 \sim 1.30\text{C/m}^2$ (多数情况下在 1.14C/m^2) 的范围内, 这与实验结果吻合的很好。

(7) ZnO 的电学特性

本征 ZnO 在电学上一般呈现出 n 型导电类型, 这是由于 ZnO 中存在大量的本征缺陷, 如 Zn 填隙、O 空位和 H 杂质等。Look 等利用高能电子辐照实验证明 ZnO 中 Zn 填隙是主要的浅施主能级, 施主离化能为 $30 \sim 50\text{meV}$ 。而 Gregory 等则认为 O 空位是 ZnO 中主要的施主能级。而 Fumiyasa 等经过理论计算认为 Zn 填隙和 O 空位应同时对 ZnO 的 n 型导电起作用。还有研究者认为 ZnO 中的 H 杂质应当是 n 型导电的主要来源, 且 Detlev 等利用电子顺磁共振和霍尔测量证明了 ZnO 中 H 的施主作用。

(8) ZnO 的光学特性

作为一种宽禁带半导体材料, ZnO 最大的用途在于短波长半导体激光, 也可作为白光的起始材料。由于具有很高的激子结合能, 可以实现室温或更高温度下的激子受激紫外辐射发光, 相对于电子—空穴对的随机复合发光而言, 激子发光效率更高, 所需的激射阈值更低, 而且在室温下的紫外受激辐射还具有较高的光学增益和能量转换效率以及高的光响应特性, 单色性也很好。所以在紫外光探测器、蓝紫波段 LEDs 和 LDs、信号探测及通讯等领域, 有着广阔的应用前景。