

Cu 掺杂氧化锌氧化物的热学性能

张飞鹏^{1,3}, 潘 慧¹, 黄晓亚¹, 王新练¹, 曾 宏², 张 忻³

(1. 河南城建学院 数理学院, 河南 平顶山 467036;

2. 中国钢研科技集团 安泰科技股份有限公司, 纳米能源材料北京市重点实验室, 北京 100081;

3. 北京工业大学 材料科学与工程学院 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要:基于线性响应的密度泛函微扰理论研究了 Cu 掺杂纤锌矿结构氧化物 ZnO 的热学参数和热学性能。结果表明, Cu 掺杂导致 ZnO 氧化物晶胞减小; 在计算温度区间, 纯的 ZnO 和 Cu 掺杂的 ZnO 的晶格热容均随温度升高不断增大, Cu 掺杂的 ZnO 具有较高的晶格热容; 纯的 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的晶格热容在最高温度 900 K 时分别达到 $69.1 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 和 $152.8 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 。纯的 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的德拜温度均随温度升高而不断增大; 在 175 K 以下, Cu 掺杂 ZnO 体系的德拜温度高于未掺杂体系, 在 175 K 以上, Cu 掺杂 ZnO 体系的德拜温度低于未掺杂体系。Cu 掺杂在 ZnO 中引入了新的振动模式。Cu 掺杂 ZnO 氧化物应具有较高的晶格热导率。

关键词: ZnO; Cu 掺杂; 热学参数; 热学性能

中图分类号: TN377; O481

文献标识码: A

Thermal Properties of Cu Doped Zinc Oxide

ZHANG Feipeng^{1,3}, PAN Hui¹, HUANG Xiaoya¹, WANG Xinlian¹, ZENG Hong², HANG Xin³

(1. Institute of Physics, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China;

2. Beijing Key Lab. of Energy Nanomaterials, Advanced Technology & Materials Co., Ltd, China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China;

3. National Key Lab. of Advanced Functional Materials, Chinese Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The thermal constants and the thermal properties of the Cu doped wurtzite type ZnO was investigated based on the linear response density perturbation functional theory. The results showed that Cu doping could cause the decrease of ZnO oxide unit cell, and the lattice heat capacity increased with increasing temperature for both pure ZnO and Cu doped ZnO systems, and the Cu doped system had larger lattice heat capacity. The maximum temperature reached to $69.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and $152.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ respectively for pure ZnO and the Cu doped ZnO at 900 K. The Debye temperature increased with increasing temperature for both systems, and the Cu doped system had higher Debye temperature value than that of the pure ZnO system below 175 K; the Debye temperature value went lower than that of the pure ZnO system above 175 K. New vibrational modes were introduced by Cu doping, and the Cu doped ZnO system had higher lattice thermal conductivity.

Key words: ZnO; Cu doping; thermal constants; thermal properties

0 引言

氧化锌(ZnO)具有高达 60 meV 的激子束缚能和直接带隙宽的特点,因而在半导体材料和器件领域受到了极大关注,是一种重要的功能材料。ZnO 基材料在压敏、光电、热电等领域都有优异的性能,以其为基的材料在压敏器件、紫外光发射、太阳能电池、显示器件、光电子器件和热电器件等方面都有广阔的应用前景^[1-4]。在压电性质方面,报道其压电系

数可达 $110 \text{ pC/N}^{[3-4]}$ 。在光电性质方面,日本的 T. Sekiguchi 等制备了 ZnO 单晶,并在 ZnO 晶体的棱柱面观察到了强的紫外发射,而 ZnO 材料在 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$ 的波长范围内透明^[2]。在热电性能方面,日本学者 Ohtaki 于 1995 年对 ZnO 热电材料进行了首次研究,其室温塞贝克系数值可达 $|a_{\text{RM}}| \approx 250 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$,无量纲优值 ZT 值在 1000°C 时可达 0.15,且纯的 ZnO 氧化物材料熔点达 $1975^\circ\text{C}^{[5-7]}$ 。

收稿日期:2014-10-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51201037, 11347141);北京市自然科学基金资助项目(2122020);河南省科技基金资助项目(132300410071);“青年骨干教师”基金资助项目

作者简介:张飞鹏(1980-),男,河南平顶山人,副教授,博士,主要从事材料与器件方面的研究。E-mail:zhfp@emails.bjtu.edu.cn。

报道还表明经过 Al 掺杂 ZnO 基氧化物块体热电材料的性能大幅度提高,表明掺杂的 ZnO 基氧化物热电材料具有极高的应用潜力^[7]。材料的热电性能根本上决定于材料的微观晶体结构和宏观织构,掺杂是进行晶格结构微调,改善能带结构和电子结构,优化载流子性能(载流子浓度、迁移率、输运机制、散射机制、有效质量),改善材料电输运性能从而提高热电材料体系电性能的有效途径。同时,掺杂可改变晶格微区域的结构,引入晶格畸变和缺陷,改变晶格振动性能,调节声子频率分布,并由此改变声子-电子相互作用机制,调控热学参数,调节声子自由程,从而调节晶格热导率^[8-9]。再次,掺杂可以通过改变晶格微结构来实现制备过程中的织构调控。目前,对于 ZnO 基热电氧化物材料掺杂体系热学参数和热学性能方面的研究报道较少。开展掺杂对 ZnO 材料体系热学参数的影响研究不但可明确元素掺杂对 ZnO 晶格结构、晶格振动性能、声子性能的影响规律,在此基础上还可获得材料的热学性能受掺杂的影响规律,理解 ZnO 材料热学性能的机理,具有重要意义。Cu 价格相对低廉,本文采用密度泛函理论和线性响应的密度泛函微扰理论基础上的第一性原理计算的方法系统研究了 Cu 掺杂对纤锌矿结构氧化物 ZnO 晶体结构和热学参数的影响,在此基础上分析了 Cu 掺杂 ZnO 体系的热学性能。

1 计算模型与计算方法

1.1 模型

纤锌矿结构 ZnO 氧化物晶格呈六角对称,其晶格由两种元素构成,分别由两个六方密堆积的子晶格套构而成,每个子晶格由 Zn、O 一种原子组成,其空间群在常温常压下为 $P6_3mc$ 。本文计算过程中所用晶格参数 $a=b=0.3249\text{ nm}$, $c=0.5229\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。计算过程中,考虑到计算量和影响规律,采用分子式为 Zn_7CuO_8 的超晶胞模型,图 1 为计算所用晶胞模型的示意图。

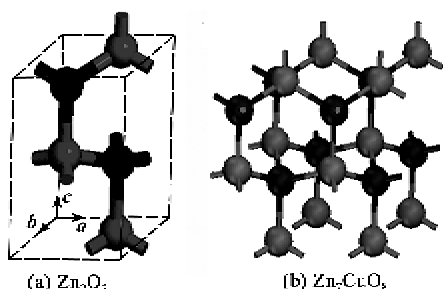


图 1 计算所用晶格结构模型

1.2 计算方法与过程

本文对于 ZnO 体系的最低能量计算工作基于密度泛函理论,对于热学参数的计算基于线性响应的密度泛函微扰理论基础上的第一性原理计算,所有计算工作在密度泛函理论总能计算模拟软件包(CASTEP)模块上进行^[10-11]。CASTEP 是凝结态物理领域最广泛应用的密度泛函理论计算软件,对于半导体材料、陶瓷材料体系电子结构和热学参数的计算获得了成功^[12-15]。最低能量计算过程中,电子波函数基于密度泛函理论基础上的平面波函数展开,交换关联势采用广义梯度近似法(GGA-RPBE),电子与原子核相互作用采用 Vanderbilt 函数赝势描述。原子的位移收敛精度标准设置为 0.0001 nm ,价电子平面波函数基矢截断能量标准设置为 340 eV ,收敛精度为 0.01 meV/atom 。计算过程中,各原子的价电子分别取为 $\text{Zn}(3d^{10} 4s^2)$, $\text{Cu}(3d^{10} 4s^1)$, $\text{O}(2s^2 2p^4)$,布里渊区 k 点的采样采用 Monkhorst-pack 网格法进行, k 点网格取为 $5 \times 5 \times 4$,收敛精度为 0.01 meV/atom 。体系的声子分布和声子态密度通过声子计算得到,采用线性响应的密度泛函微扰理论基础上的第一性原理计算(DFPT)法进行声子相关计算,对布里渊区的积分计算采用傅里叶插值法。计算结果中布里渊区的高对称点分别取为 $G(0,0,0)$, $A(0,0,0.500)$, $H(-0.333,0.667,0.500)$, $K(-0.333,0.667,0)$, $M(0,0.500,0)$, $L(0,0.500,0.500)$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

通过对目标体系晶格结构进行充分的几何结构弛豫,从而获得稳定状态的晶格结构参数^[8-9],表 1 为计算所得两种氧化物的晶格结构参数。从表中可看出,Cu 掺杂 ZnO 氧化物晶格 a, b, c 轴均有所减小,这是由于化合物中 Zn 的半径和掺杂 Cu 的半径不同导致的;同时,Cu 掺杂不改变 ZnO 的对称性和空间群,其晶胞夹角仍为 $90^\circ, 90^\circ$ 和 120° 。Zn—O 架构形成了 ZnO 的纤锌矿晶体结构,Zn—O 环状结构参数的变化直接影响体系的热学参数,从而影响体系热学性能。为了进一步研究 Cu 掺杂后 ZnO 晶格结构的变化,图 2 为掺杂 ZnO 的三维晶格结构、(001)和(100)方向的晶格结构示意图和键参数,括号中为 Cu 掺杂 ZnO 的键长参数。通过对比可看出,Cu 掺杂氧化物(001)和(100)方向的晶格结构参

数(键长)分别从 0.197 4 nm 和 0.201 9 nm 减小到 0.195 7 nm 和 0.197 8 nm, 键长的变化与晶格结构的变化一致, 且其在(001)和(100)方向的 Zn—O 键长趋于接近。材料的晶格结构、结合状态、振动模式和声子输运性能等互为因果, 可以预测 Cu 掺杂 ZnO 氧化物的热学参数、声子输运性能将受到影响, 从而热学性能也会得到调控。

表 1 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 氧化物的晶格参数

晶格参数	a/nm	b/nm	c/nm
ZnO	0.650 94	0.650 94	0.324 92
Cu 掺杂 ZnO	0.639 44	0.639 44	0.311 46
晶格参数	$\alpha, \beta/ (^{\circ})$	$\gamma/ (^{\circ})$	空间群
ZnO	90	120	$P6_3\text{mc}$
Cu 掺杂 ZnO			

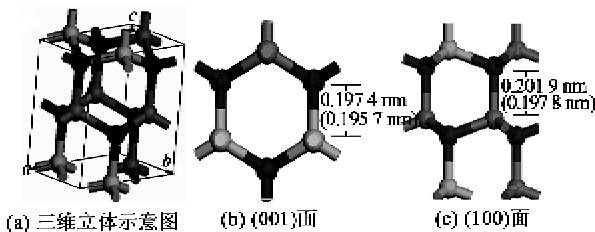


图 2 ZnO 的 Zn—O 键参数

2.2 热学参数

计算得到的 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的晶格热容 (C) 如图 3 所示。由图可知, 从温度对 C 的影响来看, ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的 C 均随温度升高不断增大, 并在高温区逐渐达到一个稳定的值。在 200 K 以下, ZnO 的 C 随温度升高快速增大, 在 200 K 以上增加缓慢并在计算最高温度达到最大值 $69.1 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$; 在 250 K 以下, Cu 掺杂的 ZnO 的 C 随温度升高迅速增大, 在 250 K 以上增加缓慢并在计算最高温度达到最大值 $152.8 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 。固体材料的是原子结合形成固体后各种振动形式在热学参数上的直接反映, 其与温度 T 的关系为^[8,12]

$$C \propto \int_0^{\omega_m} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} D(\omega) d\omega \quad (1)$$

式中 ω_m 、 k_B 、 $\hbar$ 、 $D(\omega)$ 分别为晶格振动最大频率, 波尔兹曼常数, 约化普朗克常量和声子状态密度。由式(1)可知, 在温度逐渐升高时, C 将逐渐趋近于一个常数, 计算结果与理论一致。由式(1)还可知, 在低温时, 氧化锌晶体材料的 C 与 T 的关系^[12] 为

$$C \propto \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_m} \right)^3 \quad (2)$$

仔细分析计算所得 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的 C 可看出, 在 200 K 及 250 K 以下, ZnO 及 Cu 掺杂的 ZnO 的 C 值均随温度升高快速增大。在相应温度区间, C 与绝对温度的关系呈式(2)所表达的关系, 计算结果与理论分析吻合。

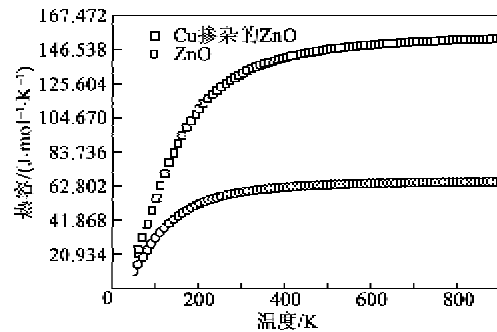


图 3 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的晶格热容

德拜近似考虑到实际固体材料的振动性能, 更符合实验结果。计算得到的 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的德拜温度 θ_D 如图 4 所示。由图可知, 所有体系的 θ_D 均随温度的升高不断增大, θ_D 与温度呈简单的直线关系。固体材料的 θ_D 为

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} \quad (3)$$

结合计算结果可看出, ZnO 的晶格最大振动频率 ω_m 随温度升高不断增大, 这表明晶格振动随温度升高不断增强。 ω_m 与格波的数目 N 和声子态密度之间的关系为

$$N \propto \int_0^{\omega_m} D(\omega) d\omega \quad (4)$$

由式(4)可知, 晶格振动格波的数目也将随温度的升高而增加。由式(4)还可看出, 在计算温度区间, 两种体系晶格振动频率分布范围随温度升高而逐渐加宽。从掺杂对 ZnO 体系 θ_D 的影响来看, 在 175 K 以下, Cu 掺杂 ZnO 体系的 θ_D 高于未掺杂体系; 而在高于 175 K 的温度区间, Cu 掺杂 ZnO 体系的 θ_D 低于未掺杂体系。分析可知, 这是由于 Cu 掺杂引起的晶格结合状态的变化引起的, Cu 具有比 Zn 低的原子电负性, Cu 掺杂 Zn 位形成局部的 Cu—O 结合键, ZnO 体系有向离子键转化的倾向, 库仑作用力的因素增强。由晶格振动理论可知, 微结构内原子结合之后其线性晶格振动的 ω_m 可简单地表示为^[12]

$$\omega_m \propto \sqrt{\beta/u} \quad (5)$$

考虑简谐近似的情况, 式(5)中为 Cu—O 之间

的耦合常数, u 为约化质量项:

$$u = \frac{m_{\text{Cu}} m_{\text{O}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{O}}} \quad (6)$$

由式(5)、(6)可知,Cu掺杂体系的Cu、O的 u 较纯的ZnO体系要高,而Cu—O键之间的耦合作用随温度升高而逐渐减弱。因此,在低温区(175 K以下),Cu掺杂ZnO体系的 θ_D 高于未掺杂体系;而在高温区(175 K以上),Cu掺杂ZnO体系的 θ_D 低于未掺杂体系。

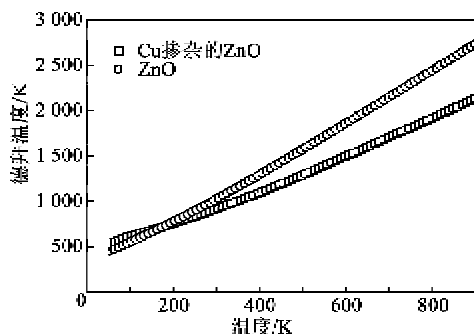


图4 ZnO和Cu掺杂ZnO的德拜温度

计算得到的ZnO和Cu掺杂ZnO的声子分布如图5所示。由图可知,Cu掺杂通过改变微观结构引入了新的振动模式;原子质量较低的Cu掺杂ZnO后引入了高频光学波声子,Cu掺杂ZnO氧化物中出现了 400 cm^{-1} 以上的光学波声子。这是由于原子质量较小的Cu取代了Zn后引入了高频率的振动模式,也使晶格振动频率的分布范围加宽。高频光学波声子具有更多的能量,易与电磁波等高频率波动产生相互作用,影响体系的热学参数和热学性能^[13]。

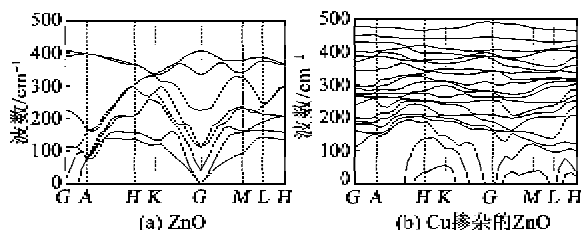


图5 ZnO和Cu掺杂ZnO的声子分布

计算得到的ZnO和Cu掺杂ZnO的声子态密度如图6所示。由图可知,原子质量较低的Cu掺杂ZnO后引入了高频光学波声子,在氧化物中出现了 400 cm^{-1} 以上的光学波声子,分析结果与图5一致。此外,由声子态密度计算结果还可看出,在 400 cm^{-1} 以下,Cu掺杂ZnO体系具有较低的声子态密度,如在 $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 的频率区间,Cu掺杂ZnO体系的声子态密度是纯的ZnO体系的20%。

仔细分析图6还可知,在低频波段振动模式,Cu掺杂也引入了新的振动模式,这是由于原子质量较低的Cu掺杂引入的局域晶格振动形式,使得晶格振动形式更多样化。

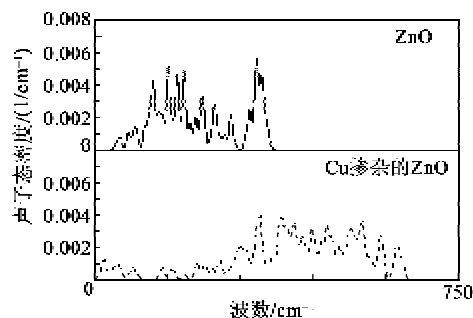


图6 ZnO和Cu掺杂ZnO的声子态密度分布

非谐效应下,固体材料热的传输取决于温度梯度和热导率。金属材料主要是通过电子导热,而氧化物类材料则主要是通过声子导热。对于氧化物体系来说,晶格热导率是综合表征材料热输运性能的重要参数,因此,分析氧化物材料晶格热导率具有重要意义^[2,8-9]。对于单晶体来说,晶格热导率由声子间的碰撞所决定,将其看作是声子气系统,晶格热导率可表示为热容量 C 、声子的平均移动速率 $\bar{v}$ 和声子的平均自由程 λ 的函数^[8-9]:

$$\kappa \propto C \cdot \bar{v} \cdot \lambda \quad (7)$$

为了分析简便,一般可将固体材料中的声子平均速率视为定值,且声子的移动方向为一维。上述分析表明,Cu掺杂提高了ZnO氧化物的晶格热容;低温时,声子相互碰撞的几率很小,因而 λ 将很大;温度升高,声子总数量增加,碰撞效应增强, λ 将会缩短。在温度较低时,热导率主要受晶格热容影响;在温度较高时,热导率受 λ 影响,且Cu掺杂体系低频声子态密度也低于未掺杂体系,因此预测Cu掺杂ZnO氧化物将具有较低的晶格热导率。由上述分析可看出,Cu掺杂通过优化ZnO氧化物热学参数实现对其晶格热导率的调制。

3 结束语

基于平面波函数超软赝势密度泛函理论和线性响应的密度泛函微扰理论基础上的第一性原理计算方法研究了Cu掺杂ZnO的晶格结构、热学参数和热学性能。Cu掺杂ZnO氧化物晶胞有所减小;在所研究的温度范围内,纯的ZnO和Cu掺杂的ZnO的晶格热容随温度升高均不断增大,其值随温度升高变化逐渐缓慢并达到一个稳定值,在最高温度

900 K, ZnO 和 Cu 掺杂的 ZnO 的晶格热容分别达到 $69.1 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 和 $152.8 \text{ J} \cdot (\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$; Cu 掺杂 ZnO 的晶格热容高于纯的 ZnO。纯的 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 的德拜温度均随温度升高不断增加, 在 175 K 以下, Cu 掺杂 ZnO 体系的德拜温度高于未掺杂体系; 而在 175 K 以上, Cu 掺杂 ZnO 体系的德拜温度低于未掺杂体系。Cu 掺杂在 ZnO 中引入了新的振动模式。在温度较低时, 热导率主要受晶格热容影响; 在温度较高时, 热导率受声子平均自由程影响; Cu 掺杂通过优化 ZnO 氧化物热学参数实现对其晶格热导率的调制。

致谢: 感谢广西民族师范学院物理与电子工程系余小英副教授、李凡生副教授、房慧副教授和马硕章讲师在计算模拟过程和声子输运机制提出的宝贵意见!

参考文献:

- [1] FENG H, ZHANG L, LIN W W, et al. Research progress in ZnO single-crystal: growth, scientific understanding, and device applications[J]. Chin Sci Bull, 2014, 59(12): 1235-1250.
- [2] ZG R, ALIVOV Y I, LIU C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. J Appl Phys, 2005, 98(4): 041301.
- [3] WANG X B, LI D M, ZENG F. Microstructure and properties of Cu-doped ZnO films prepared by dc reactive magnetron sputtering[J]. J Phys D: Appl Phys, 2005, 38(22): 4104-4113.
- [4] YANG Y C, SONG C, WANG X H. Giant piezoelectric d33 coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(1): 012907.
- [5] QU X, WANG W, LV S, et al. Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO[J]. Solid State Commun, 2011, 151(4): 332-336.
- [6] WANG V, MA D, JIA W. Structural and electronic properties of hexagonal ZnO: a hybrid functional study[J]. Solid State Commun, 2012, 152(22): 2045-2048.
- [7] OHTAKI M, TSUBOTA T, EGUCHI K. High temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ [J]. J Appl Phys, 1996, 79(3): 1816-1818.
- [8] LI J C, WANG C L, WANG M X. Vibrational and thermal properties of small diameter silicon nanowires [J]. J Appl Phys, 2009, 105(6): 043503.
- [9] ZHANG F P, ZHANG X, LU Q M, et al. Electronic structure and thermal properties of doped CaMnO_3 system[J]. J Alloys Comds, 2011, 509(10): 4171-4175.
- [10] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C, et al. Iterative minimization techniques for abinitio total-energy calculations-molecular-dynamics and conjugate gradients[J]. Rev Modern Phys, 1992, 64(10): 1045-1097.
- [11] ROSSLER U. Energy bands for CSI(Greens-function method)[J]. Bull Am Phys Soc, 1969, 341(1): 207-212.
- [12] MADELUNG O. Introduction to solid state theory [M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978.
- [13] 张飞鹏, 曾宏, 路清梅, 等. ZnO 氧化物的电子结构与热学性能的研究[J]. 功能材料与器件学报, 2013, 19(2): 63-66.
ZHANG Feipeng, ZENG Hong, LU Qingmei, et al. Electronic structure and thermal properties of ZnO oxide[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2013, 19(2): 63-66.
- [14] 韦金明, 张飞鹏, 张久兴. Cu 掺杂对 ZnO 氧化物电子结构与电输运性能的影响[J]. 量子电子学报, 2014, 31(3): 372-378.
WEI Jinming, ZHANG Feipeng, ZHANG Jiuxing. Effects of Cu doping on electronic structure and electrical transport properties of ZnO oxide[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2014, 31(3): 372-378.
- [15] ZHANG F P, LU Q M, ZHANG X, et al. Electrical transport properties of CaMnO_3 thermoelectric compound: a theoretical study[J]. J Phys Chem Solids, 2013, 74(12): 1859-1864.

(上接第 857 页)

- [7] 沈祥华, 许药林, 徐大专. 超声相控阵检测高速数据采集系统设计[J]无损检测, 2013, 35(3): 48-52.
SHEN Xianghua, XU Yaolin, XU Dazhuan, Design of high-speed data acquisition system of ultrasound phased array[J]. Nondestructive Testing, 2013, 35(3): 48-52.
- [8] 刘建, 徐大专. 基于 AD9273 的超声相控阵检测系统设计[J]无损检测, 2012, 34(2): 45-48.
LIU Jian, XU Dazhuan, Design of ultrasonic phased array inspection system based on AD9273 [J]. Nondestructive Testing, 2012, 34(2): 45-48.