

ZnO 材料的电子输运特性*

郭宝增¹ 王永青¹ 宗晓萍¹ 孙荣霞¹ 宋登元¹ Umberto Ravaioli² Martin Staedele²

(1 河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

(2 Beckman Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign, 405 North Mathews Urbana, IL 61801, USA)

摘要: 用全带 Monte Carlo 方法模拟了纤锌矿 ZnO 材料电子的稳态和瞬态输运特性。稳态输运特性包括稳态平均漂移速度-电场特性、电子平均能量-电场特性和在不同电场下电子按能量的分布。在平均漂移速度-电场特性中发现了微分负阻效应。ZnO 的瞬态输运特性包括平均漂移速度-位移关系曲线、渡越时间-位移关系曲线等。在平均漂移速度-位移关系曲线中发现了过冲现象, 这种现象是电子从低能谷到高能谷跃迁过程中的弛豫时间产生的。

关键词: Monte Carlo; ZnO; 输运特性; 微分负阻效应

PACC: 7125T; 4710; 7320A

中图分类号: TN 304. 2^{1~3}

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)07-0723-06

1 引言

ZnO 薄膜是一种具有压电、气敏、光电和透明导电等多种特性的功能材料, 对 ZnO 的研究有望开发出声、光、电、热等多功能集成化的器件, 因此 ZnO 的研究引起了人们的极大兴趣^[1~3]。

用 Monte Carlo 模拟方法对一些典型半导体材料(如 Si, GaAs 和 GaN 等)进行分析, 对深入了解这些材料的特性很有帮助^[4,5]。然而, 还未见其他人用 Monte Carlo 方法研究 ZnO 材料输运特性的报道。目前, 对 ZnO 材料中的电子输运特性的了解还仅限于用解析方法进行研究。由于 ZnO 材料能带结构的复杂性, 解析方法只能获得材料在低场输运下的某些特性。为了研究 ZnO 的电子输运特性, 我们开发了 Monte Carlo 模拟程序, 对 ZnO 材料进行了模拟研究, 获得了 ZnO 材料的速度-电场特性、平均能量-电场特性以及瞬态输运特性等。本文报道了这些模拟结果, 并对这些结果进行分析和讨论。

2 模型描述

本工作采用全带 Monte Carlo 方法来模拟 ZnO

材料的输运特性。在全带模型中能量与波矢量的关系是通过能带理论计算得到的。这种方法能够比较准确地确定能量与波矢量的关系, 模拟精度比抛物面模型和非抛物面模型高。ZnO 是纤锌矿结构, 能带结构是六角对称的, 其导带最小值和价带最大值位于布里渊区中心(即 Γ 点)。本研究采用第一原理总能量赝势方法(the first-principles total-energy pseudopotential method)计算纤锌矿 ZnO 的能带结构。在六角对称性的能带结构中, 简约布里渊区的 k 空间体积是第一布里渊区体积的 $1/24$ 。在能带计算中, 只需要计算简约布里渊区内的能量即可, 其他区域的能量可以通过对称操作得到。在 k_x 和 k_y 方向, 电子波矢量由 $4\pi/\sqrt{3}a$ 归一化; 在 k_z 方向, 电子波矢量由 $2\pi/c$ 归一化, 其中 a 和 c 为晶格常数。模拟中需要两种数据库, 即稀疏格点的数据库和密集格点的数据库。前者用于电子自由飞行结束时, 由波矢量确定能量, 后者用于在电子经历各向同性的散射后, 由能量确定波矢量。归一化后, 稀疏格点的间隔在三个方向上均为 0.025, 密集格点的间隔在三个方向上均为 0.01。图 1 是根据计算的能带结构数据, 画出的在几个高对称方向上的能量与波矢量的关系。

模拟中所包含的散射机理有极性光学声子散

* 国家留学基金资助项目(批准号: 98813054)

郭宝增 教授, 目前从事半导体材料和器件的模拟研究。

2002-08-28 收到, 2002-12-28 定稿

©2003 中国电子学会

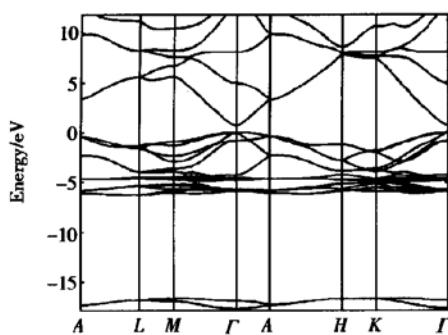


图 1 纤锌矿 ZnO 的能带结构
Fig. 1 Band structure of wurtzite ZnO

射、电离杂质散射、声学声子散射、碰撞电离散射和能谷间散射等。为了计算电离杂质散射, 我们假定材料的施主杂质浓度为 $10^{16}/\text{cm}^3$, 且杂质全部电离^[6]。电离杂质散射为弹性散射, 能谷间散射为各向同性散射。表 1 给出了纤锌矿 ZnO 材料的一些主要参数^[7~10], 这些参数主要是在计算散射几率时使用。

表 1 纤锌矿 ZnO 的材料参数
Table 1 Parameters of wurtzite ZnO

a/nm	0.325
c/nm	0.5207
ϵ_0	8.5
ϵ_∞	4.0
质量密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	5.676
声速/($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	2.7×10^5
声学波形变势/eV	34.7
子带间散射形变势/($\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1×10^9
极性光学声子能量/eV	0.073

为了计算散射几率, 我们把电子能量分为两个区, 即低能区和高能区, 低能区的能量小于 3eV。处于低能区的电子散射几率依赖于波矢量, 各种散射机理对电子的散射几率通过费米黄金规则计算出来。在高能区, 由于多个能量子带相互交叠, 因此无法用费米黄金规则计算出各种散射机理的散射几率。由于散射几率是与电子最终态能量的态密度成正比的, 所以在高能区的散射几率是通过低能区边界(3eV)的散射几率由最终态能量的态密度(不同子带态密度的叠加)标度化来实现的。图 2 表示 ZnO 材料的总散射几率随能量变化的情况。

计算出能带结构数据和各种散射机理的散射几率及总散射几率随能量的分布以后, 就可以模拟电子运动了。采用组合 Monte Carlo 模拟方法, 同时模拟 22000 个电子的运动, 时间步长为 10^{-15}s 。每个电

场值进行 5000 个时间步长的模拟。

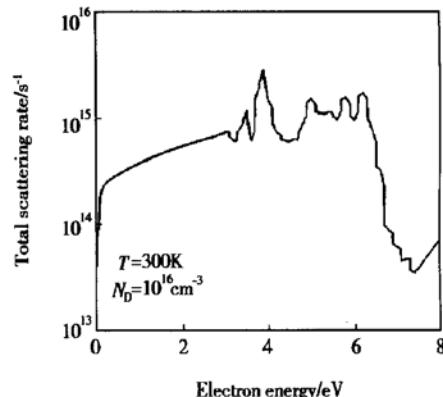


图 2 总散射几率与能量关系曲线

Fig. 2 Energy dependence of the total scattering rate

3 稳态输运特性

图 3 所示的是在电场沿 $\Gamma \rightarrow K$ 方向, 掺杂浓度为 $10^{16}/\text{cm}^3$ 的条件下, 不同温度下电子平均漂移速度随电场变化的曲线。从图中曲线可以看出 ZnO 的电子输运特性呈现微分负阻效应, 这种效应在其它化合物半导体如 GaAs、GaN 中也已经被证

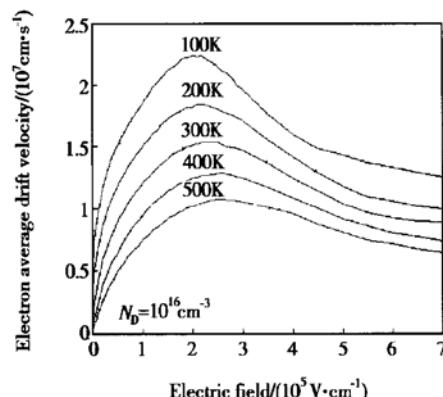


图 3 不同温度下的电子平均漂移速度与电场强度关系曲线

Fig. 3 Electron average drift velocity as a function of electric field at various temperatures

实^[5, 11, 12]。在低场区, 电子能量较低, 主要散射机理是电离杂质散射、声学声子散射等, 极性光学发射散射的几率很小, 电子平均漂移速度随电场增加而线性增加。极性光学发射的散射几率随电子能量增加而增加, 当电场进一步增加时, 将逐渐成为占优势的散射机理, 电子在电场中获得的能量, 由发射极性光学声子(能量为 0.072eV)传给晶格, 平均漂移速度

增加趋缓。当电场达到某一阈值时, 平均漂移速度达到最大值。电场再进一步增加时, 平均漂移速度随电场的增加反而下降。微分负阻现象是由于能谷间散射而引起的。

从图 1 可以看出, 导带的最低能谷在布里渊区中心 Γ 点, 称为 Γ_1 能谷, 与之最近邻的能谷在对称点 A , 称为 A 能谷, 两能谷间的能量间隔为 2.66eV 。除 A 能谷外, 另外两个与 Γ_1 能谷最近的能谷分别是在布里渊区中心 Γ 点的 Γ_2 能谷和在对称点 L 与对称点 M 连线上的 LM 能谷。 Γ_2 能谷与 Γ_1 能谷的间隙为 4.32eV 。 LM 能谷与 Γ_1 能谷的间隙为 4.64eV 。在低电场下, 电子平均能量低, 所有电子都位于 Γ_1 能谷上。随着电场强度增加, 电子平均能量增加, 部分能量较大的电子, 通过能谷间散射, 跃迁到 A 能谷上。因为 A 能谷上的电子有效质量比 Γ_1 能谷上的有效质量高, 当迁移到 A 能谷上电子的数目足够多时, 电子的平均漂移速度会随着电场强度的增加而减少。当电场足够大时还会有电子迁移至更高的能谷即 Γ_2 能谷和 LM 能谷上。从图 3 可以看出在室温下, 阈值电场为 240kV/cm , 平均漂移速度为 $1.5 \times 10^7\text{cm/s}$ 。

从图 3 可以看出, 在所考虑的电场范围内, 平均漂移速度随温度的增加而减小, 这是因为总散射几率随温度的增加而增加。

图 4 给出了在不同电场强度下电子能量的分布, 其中纵坐标的电子数目为随机单位。从图中可以看出, 每条曲线都有一个峰值, 随着电场的增大峰值

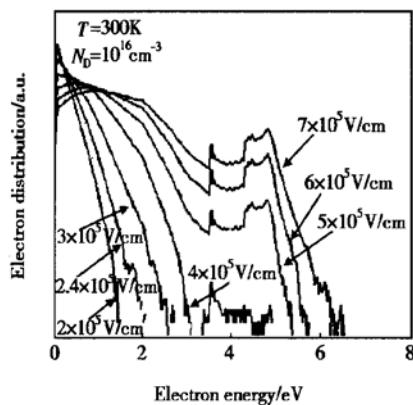


图 4 不同电场强度下电子按能量的分布

Fig. 4 Electron distributions in energy at various electric fields

减小, 出现峰值的能量增加。当电场小于阈值电场时, 电子数目随能量的增加而减小。电场强度为 $3 \times$

10^5V/cm 时, 在大约 2.6eV 附近出现一个峰值, 这说明有一些电子跃迁到 A 能谷上。对电场强度大于 $5 \times 10^5\text{V/cm}$ 的几条曲线, 在更高的能量值上出现了分布的反转, 即高能量上的电子数目比低能量上的电子数目还要多, 4.5eV 附近的峰值可能是位于 Γ_2 能谷和 LM 能谷上的电子的贡献。

图 5 所示的是 ZnO 在不同温度下电子平均能量与电场强度的关系曲线。在电场强度为 0 时, 电子平均能量为热平衡能量, 平均能量随电场强度增加而增加。从图中可以看出, 当电场强度较低时, 电子平均能量增加得比较慢, 当电场强度大于阈值电压时, 电子平均能量迅速增加。其他化合物半导体如 GaAs 和 GaN 等也表现出相似的特性。但在高场区, 与 GaAs 和 GaN 相比, ZnO 的电子平均能量随电场强度增加得相对缓慢。这是由于 ZnO 材料能谷间的跃迁几率较小, 故高能谷上的电子数较少, 不利于能量的积累。

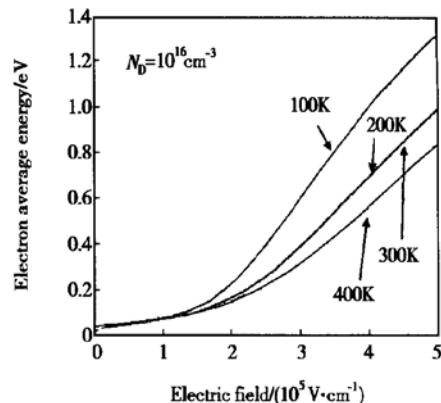


图 5 不同温度下的电子平均能量与电场强度关系曲线

Fig. 5 Electron average energy as a function of electric field at various temperatures

4 瞬态输运特性

设初始时电子处于稳态平衡分布, 所有电子都位于注入平面上, 即位置坐标为 0。突然加一个恒定电场, 电子分布将要随时间变化, 最终将达到一个新的平衡态。在电子分布演变过程中, 记录下电子的平均漂移速度和平均位移, 就可以得到平均漂移速度与平均位移关系曲线。当平均位移足够大, 即时间足够长时, 电子的分布达到新的平衡, 平均漂移速度即为稳态平均漂移速度。

图 6(a) 给出了几种不同的恒定电场下 ZnO 的平均漂移速度与平均位移的关系曲线, 为了便于比

较我们还给出了 GaN 的平均漂移速度与平均位移的关系曲线(如图 6(b)所示). 从图 6(a)中的曲线中可以看出, ZnO 的平均速度存在着过冲现象, 即平均漂移速度超过了稳态漂移速度. 恒定电场越大, 平均漂移速度的过冲也越大. 模拟结果表明, 在稳态输运中产生微分负阻现象的阈值电场, 也即为瞬态输运产生速度过冲的临界电场. ZnO 的阈值电场为 $2.4 \times 10^5 \text{ V/cm}$. 当电场小于此值时, 速度的过冲很小或没有过冲.

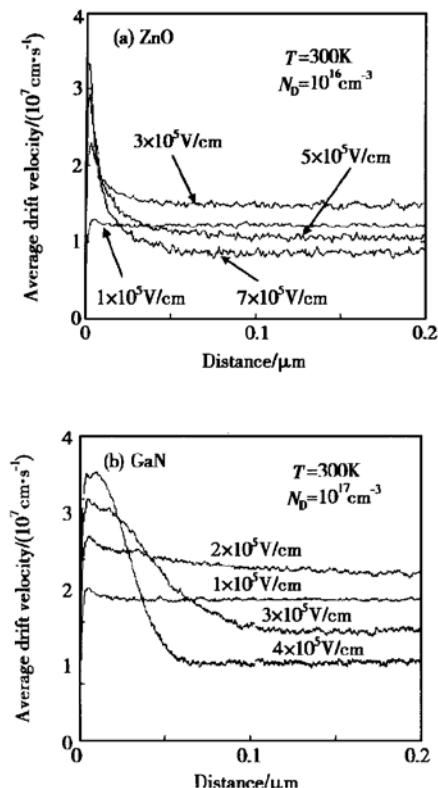


图 6 不同电场强度下平均漂移速度与位移关系曲线

Fig. 6 Average drift velocity as a function of distance at various electric fields

这种过冲现象与电子在能谷间的跃迁有关. 在稳态情况下, 当恒定电场大于阈值电场时, 电子在电场中加速, 电子平均能量增加, 使得一些电子具备足够能量从 Γ_1 能谷跃迁到 A 能谷以及 Γ_2 能谷和 LM 能谷, 而高能谷上的电子有效质量比 Γ_1 能谷上电子有效质量大, 因而散射到这些能谷上的电子的漂移速度降低, 导致平均漂移速度随电场强度增加而降低. 产生过冲现象的原因是: 在零电场下, 电子的平均能量等于热平衡能量, 平均漂移速度为零. 此时突然加一个大于阈值电场的恒定电场, 电子的平均能量将急剧增加, 因而平均漂移速度也随之增加, 此时

虽然有大量的电子具备足够高的能量, 可以从 Γ_1 能谷跃迁到更高能谷上, 但由于散射几率的限制, 跃迁过程不可能在瞬间完成, 所以出现平均漂移速度持续增加的现象. 在经历一段时间驰豫后, 高能量电子才逐渐跃迁到高能谷上, 最终进入稳态.

图 6(b)所示的是我们用 Monte Carlo 模拟得到的纤锌矿相 GaN 的平均漂移速度与平均位移的关系曲线. 比较图 6(a)与(b), 可以看出 ZnO 的过冲距离较短, 过冲速度也较小, 这与 ZnO 材料的电子结构有关. 与 GaN 相比, ZnO 材料的 Γ_1 能谷与高能谷的间隙大, 且高能谷上的态密度小, 故能谷间散射几率比较小. 在稳态时, 散射到高能谷的电子数量也较少. 因为瞬态过程中的过冲现象是由于散射到高能谷上的电子产生的, 所以过冲现象不如 GaN 材料明显. 另外, ZnO 的阈值电场大, 要在强电场下产生过冲, 在强电场下光学发射散射的几率更大, 又抑制了电子平均漂移速度的增加.

图 7 所示的是在几种不同的电场强度下渡越时间与平均距离的关系曲线. 从图 7 可以看出, 对同一平均距离, 在不同的电场强度下, 其渡越时间不同.

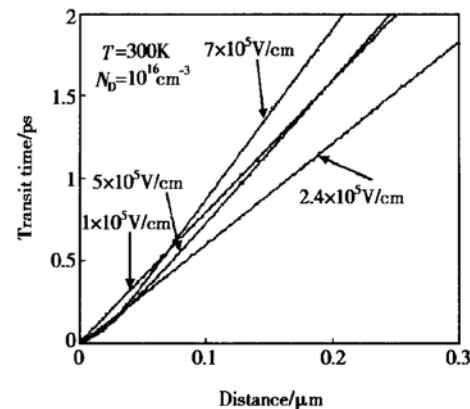


图 7 渡越时间与位移关系曲线

Fig. 7 Transit time as a function of distance

比如在平均距离为 $0.1 \mu\text{m}$ 的情况下, 在电场强度等于 $2.4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 时, 渡越时间为 0.6ps , 其他几条曲线渡越时间均大于 0.6ps . 通过模拟我们发现电场强度在 $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 的范围内, 电子的渡越时间最短, 即为最优的电场偏置条件. 通过下式可以估计出器件工作频率的上限^[13, 14],

$$f_T = 1/(2\pi\tau) \quad (1)$$

其中 τ 为渡越时间; f_T 为特征频率. 假定器件的长度为 $0.1 \mu\text{m}$, 则最短的渡越时间为 0.6ps , 利用(1)式可算得特征频率 f_T 为 265GHz .

5 结论

本文给出了用全带 Monte Carlo 模拟方法得到的 ZnO 材料的稳态平均漂移速度、电子平均能量与电场强度的关系曲线。模拟发现, 在稳态平均漂移速度中存在负阻效应。分析了 ZnO 材料的瞬态特性, 给出了不同电场强度下平均漂移速度随位移变化的曲线。当电场强度大于阈值电场时, 平均漂移速度存在速度过冲现象, 这种过冲现象是由于电子从低能谷到高能谷的跃迁过程中的弛豫时间产生的。通过不同电场强度下电子渡越时间与位置的关系曲线, 可以确定使渡越时间最短的偏置电场。在给定器件尺寸的情况下, 还可以确定器件特征频率的上限。

参考文献

- [1] Song D Y, Widenborg P, Chin W, et al. Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 2002, 71: 1
- [2] Song D Y, Zhao J H, Wang A H, et al. 8% efficient ZnO/c-Si heterojunction solar cells prepared by magnetron sputtering. *Proc 17th European Photovoltaic Solar Conference*, Munich, 2001
- [3] Mi Y, Odaka H, Iwata S. Electronic and optical properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38(6A): 3453
- [4] Jacoboni C, Reggiani L. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductor with applications to covalent materials. *Reviews of Modern Physics*, 1983, 55(3): 645
- [5] Fawcett W, Boardman A D, Swain S. Monte Carlo determination of electron transport properties in gallium arsenide. *J Phys Chem Solids*, 1970, 31: 1963
- [6] Lundstrom M. *Volume X fundamentals of carrier transport*. Addison-Wesley Publishing Company, 1990
- [7] Wagner P, Helbig R J. Halleffekt und anisotropie der beweglichkeit der elektronen in ZnO (Germany). *J Phys Chem Solids*, 1974, 35: 327
- [8] Hutson A R. Hall effect studies of doped zinc oxide single crystals. *Phys Rev*, 1957, 108: 222
- [9] Rode D L. Electron mobility in semiconductors. *Phys Rev B*, 1970, 2(10): 4036
- [10] Lambrecht W R L, Limpijumnong S, Segall B. Theoretical studies of ZnO and related Mg_xZn_{1-x}O structures. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1999, 537: G6.8
- [11] Kolnik J, Oguzman I H, Brennan K F, et al. Electronic transport studies of bulk zincblende and wurtzite phases of GaN based on an ensemble Monte Carlo calculation including a full zone band structure. *J Appl Phys*, 1995, 78(2): 1033
- [12] Mansour N S, Kim K W, Littlejohn M A. Theoretical study of electron transport in gallium nitride. *J Appl Phys*, 1995, 77: 2834
- [13] Foutz B E, O'Leary S K, Shur M S, et al. Transient electron transport in wurtzite GaN, InN, and AlN. *J Appl Phys*, 1999, 85(11): 7727
- [14] Foutz B E, Eastman L F, Bhapkar U V, et al. Comparison of high field electron transport in GaN and GaAs. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(21): 2849

Theoretical Study of Electron Transport in ZnO^{*}

Guo Baozeng¹, Wang Yongqing¹, Zong Xiaoping¹, Sun Rongxia¹, Song Dengyuan¹, Umberto Ravaioli² and Maritin Staedele²

(1 College of Electronic and Informational Engineering, University of Hebei, Baoding 071002, China)

(2 Beckman Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign, 405 North Mathews Urbana, IL 61801, USA)

Abstract: The full band Monte Carlo method is used to explore steady-state electron transport and transient electron transport in ZnO. For the steady-state electron transport, the velocity-field characteristics, average energy-field characteristics and electron distributions in energy are presented. An important feature of the velocity-field characteristics is a differential negative resistance effect in steady state electron drift velocity. For the transient electron transport, velocity-distance characteristics and transit time-distance characteristics are reported. In velocity-distance characteristics, the effect of velocity overshoot is found. Relaxation time of electron transfer from lower valleys to higher valleys causes the overshoot effect.

Key words: Monte Carlo; ZnO; transport properties; differential negative resistance effect

PACC: 7125T; 4710; 7320A

Article ID: 0253-4177(2003)07-0723-06

* Project supported by Foundation of Study Abroad of China (No. 98813054)

Guo Baozeng professor. He is engaged in the research on simulation of semiconductor devices and materials.

Received 28 August 2002, revised manuscript received 28 December 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics