

ZnO 薄膜的激子能量和束缚能的计算

熊 稳[†] 赵 铨[‡]

(重庆大学数理学院物理系和凝聚态物理研究所, 重庆 400044)

(2006 年 4 月 30 日收到, 2006 年 7 月 10 日收到修改稿)

采用有效质量近似, 将耦合在一起的 6×6 价带本征方程分开来考虑, 取激子试探波函数为 z 方向和 x - y 平面分离的形式, 用变分法计算了 ZnO 薄膜重空穴带激子基态能、第一激发态能、束缚能和激子的半径随薄膜厚度的变化关系, 并讨论了电子波函数的量子隧穿效应对厚度 $d < 2.0$ nm 薄膜的能量修正.

关键词: 激子, ZnO 薄膜, 纤锌矿

PACC: 7135, 7360L

1. 引 言

ZnO 主要以纤锌矿结构存在于自然界中, 在常温下其能隙 $E_{\text{gap}} = 3.37$ eV, 相比于其他宽带隙半导体 ZnO 有较大的激子束缚能 $E_b = 60$ meV, 它在室温下有良好的激子发光性能, 这使它有可能作为未来的固体发光器件而受到广泛关注. Birman 首先通过荧光极化研究了纤锌矿结构的能带^[1], 指出纤锌矿结构晶体都属于 C_{6v} 群, 价带顶波函数起源于原子 p 轨道并分别按 Γ_9 , $\Gamma_{\chi(\text{上})}$ 和 $\Gamma_{\chi(\text{下})}$ 表象变换, 导带底的波函数起源于原子 s 轨道并按 Γ_7 表象变换. Thomas 首先分析了 ZnO 激子光谱^[2], 他通过 ZnO 反射光谱的研究得出 ZnO 价带顶波函数对称性的次序为 $\Gamma_{\chi(\text{上})}$, Γ_9 和 $\Gamma_{\chi(\text{下})}$, 价带顶最上面两个波函数次序发生了反转. 随后, Park 等人对 ZnO 价带顶的波函数做了仔细分析^[3-7], 仍没有统一的结论, 但大多数倾向于 Birman 的结果. 随着生长技术的进步, 人们已经能用不同的方法生长出纳米尺寸的 ZnO 材料, 文献 8—10 报道生长出了 ZnO 薄膜, 但是, 却没有报道 ZnO 低维材料中的量子效应. 最近, Shim^[11] 和 Gu^[12] 生长出半径为几纳米的 ZnO 量子棒并研究了其激子光谱, 他们发现 ZnO 量子棒中激子基态的能量比 ZnO 体材料中自由激子的能量要高约 0.25 eV, 而 Wang^[13] 等人报道首次合成了具有超晶格结构的纳米螺旋晶体, 它是由 ZnO 的极化纳米

带和非极化纳米带晶界完全外延共格组成, 这也为 ZnO 低维材料的研究开辟了新方向.

考虑 ZnO 纤锌矿材料的特殊性和良好的应用前景, 需要建立理论模型来研究 ZnO 薄膜中的发光性能, 特别是与发光性能有紧密联系的激子能量和束缚能. 而目前对于 ZnO 薄膜的理论计算, 尤其是对量子效应和表面效应的理论考虑还比较缺乏. 因此本文从理论上对 ZnO 薄膜的激子问题进行了研究.

在有效质量近似下, 本文计算了 ZnO 薄膜中最高价带(重空穴带)激子能量和束缚能. 在该近似下本来需要解耦合在一起的三个价带的 6×6 哈密顿本征方程, Li 和 Xia 发展了一种平面波展开法来计算耦合在一起的价带哈密顿本征方程^[14-16], 但在价带顶, 重空穴带可以从 6×6 哈密顿本征方程分离出来, 剩下的两个价带仍耦合在一起^[17]. 这种计算方法与第一原理计算相比, 虽然精确度没有后者高, 而且计算过程烦琐, 但是它的物理图像清晰, 仍然有广泛的应用. 为避免烦琐的计算, 本文用变分法进行计算, 得到了 ZnO 薄膜的重空穴激子基态、第一激发态能和束缚能随厚度的变化关系, 最后就所得到的数据进行了相应分析.

2. 模 型

ZnO 是直接能隙半导体, 如引言中所分析, 其简

[†] E-mail: nanowenxiang@yahoo.com.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: huazhao@cqu.edu.cn

易能带如图1所示^[17]. 图1表示在晶体场和自旋轨道相互作用下能级 Γ_{15} 分裂成 $\Gamma_9, \Gamma_{7(\uparrow)}, \Gamma_{7(\downarrow)}$ 三条能级 $\Gamma_{15}, \Gamma_6, \Gamma_1$ 为 C_{6v} 群的不可约表示, $\Gamma_9, \Gamma_{7(\uparrow)}$,

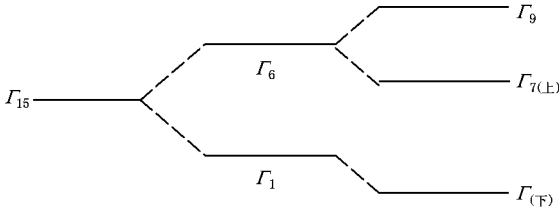


图1 纤锌矿结构价带顶能带图

$\Gamma_{7(\downarrow)}$ 为 C_{6v} 相应双群的不可约表示. 设 ZnO 薄膜中空穴在最高价带(重空穴带), 那么激子的 Hamiltonian 为

$$H_{ex} = H_e(\mathbf{r}_e) - H_h(\mathbf{r}_h) + V_{im}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (1)$$

其中 H_e 和 H_h 分别是电子和空穴的 Hamiltonian, $V_{im}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ 是电子和空穴之间的库仑相互作用. 将激子的 Hamiltonian 化为质心和相对运动分离的形式, 质心是二维平面内的自由运动. 而激子相对运动的本征方程为

$$H_{ex}(\mathbf{r}_{//}, \mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = E_{ex}(\mathbf{r}_{//}, \mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (2)$$

其中

$$H_{ex} = -\frac{\hbar^2}{2m_c^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_1^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{ex}} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{//}^2} + \frac{1}{r_{//}} \frac{\partial}{\partial r_{//}} \right) - \frac{e^2}{\epsilon_t \sqrt{\alpha r_{//}^2 + (z_e - z_h)^2}} + U_e(z_e) + U_h(z_h) + E_{gap}, \quad (3)$$

E_{ex} 是令激子质心静止不动时激子的能量; $U_e(\mathbf{r}_e)$ 和 $U_h(\mathbf{r}_h)$ 分别为电子和空穴在薄膜厚度 z 方向受到的限制势, 即: 当 $|z_i| < d/2, U_i(z_i) = 0$; 当 $|z_i| > d/2, U_i(z_i) = U_i, i = e, h; m_c^*$ 为导带底电子的有效质量, m_1^* 和 m_t^* 分别为价带顶平行 z 轴和垂直 z 轴空穴的有效质量, $m_{ex} = m_c^* m_t^* (m_c^* + m_t^*)$; $E_{gap} = E_c(\mathbf{r}_e) - E_v(\mathbf{r}_h)$; $\alpha = \epsilon_{//} / \epsilon_t, \epsilon_t$ 为垂直于薄膜表面的低频介电常数, $\epsilon_{//}$ 为平行于薄膜表面即 $x-y$ 平面内的低频相对介电常数; $E_c(\mathbf{r}_e)$ 为导带底电子的能量, $E_v(\mathbf{r}_h)$ 为价带顶空穴的能量, $r_{//} = \sqrt{x^2 + y^2}$.

3. 变分计算

考虑薄膜厚度较小, 此时激子波函数可

以写成 $x-y$ 平面与 z 方向分离的形式

$$f_{1s} = N \cos(\pi z_e / d) \cos(\pi z_h / d) \exp(-r_{//} / \lambda) \quad (4)$$

其中 λ 为变分参数, $N = 2\sqrt{2} / \sqrt{\pi} \lambda d$ 为归一化常数. 故基态的能量为

$$E_{1s} = f_{1s} | H_{ex} | f_{1s}, \quad (5)$$

在计算过程中先不考虑波函数穿透到薄膜外的部分, 即无限深势阱近似, 后面对得出的结论给予修正. 把(5)(6)式带入(7)式得

$$E_{1s} = E_{gap} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{d^2} \left(\frac{1}{2m_c^*} + \frac{1}{2m_1^*} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_{ex} \lambda^2} + f_{1s} \left| - \frac{e^2}{\epsilon_t \sqrt{\alpha r_{//}^2 + (z_e - z_h)^2}} \right| f_{1s}, \quad (6)$$

令(6)式中最后一项为 $V_{eff}^{1s}(\lambda)$, 经过对 r 的特殊积分^[18]后, 它化简为

$$V_{eff}^{1s}(\lambda) = - \frac{2\pi e^2 N^2}{\epsilon_t} \int_{-d/2}^{d/2} \cos^2(\pi z_h / d) dz_h \times \int_{-d/2}^{d/2} K(|z_e - z_h|) \cos^2(\pi z_e / d) dz_e, \quad (7)$$

其中

$$K(|z_e - z_h|) = \begin{cases} \lambda \sqrt{\alpha} - |z_e - z_h|, & |z_e - z_h| < \frac{\lambda \sqrt{\alpha}}{2}; \\ 0, & |z_e - z_h| > \frac{\lambda \sqrt{\alpha}}{2}. \end{cases} \quad (8)$$

通过上面计算后, 我们得到激子基态能量为 λ 的函数

$$E_{1s}(\lambda) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{d^2} \left(\frac{1}{2m_c^*} + \frac{1}{2m_1^*} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_{ex} \lambda^2} + V_{eff}^{1s}(\lambda) + E_{gap}, \quad (9)$$

激子基态的束缚能为

$$E_b(\lambda) = E_e + E_h + E_{gap} - E_{1s}(\lambda), \quad (10)$$

上面(9)(10)式中第1, 2项都分别为电子、空穴在 z 方向受到的限制能量: $E_e = \pi^2 \hbar^2 / 2m_c^* d^2, E_h = \pi^2 \hbar^2 / 2m_1^* d^2$, 第3项为 $x-y$ 平面内的电子和空穴相对运动能量, 第4项为电子和空穴的有效库仑相互作用能;

采用同样的方法, 可以对第一激发态的能量作计算, 归一化的波函数取为与基态波函数正交的形式, 即

$$f_{2s} = \frac{2}{d\lambda'} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cos\left(\frac{\pi z_e}{d}\right) \cos\left(\frac{\pi z_h}{d}\right) \left(1 - \frac{r_{//}}{\lambda'}\right) \times \exp\left(-\frac{r_{//}}{\lambda'}\right), \quad (11)$$

通过计算得到第一激发态的能量表达式为

$$E_{2s}(\lambda') = \frac{\pi^2 \hbar^2}{d^2} \left(\frac{1}{2m_c^*} + \frac{1}{2m_1^*} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_{ex}\lambda'^2} + V_{eff}^{2s}(\lambda') + E_{gap}^{2D}, \quad (12)$$

其中

$$V_{eff}^{2s}(\lambda') = -\frac{16e^2}{3\epsilon_1 d^2 \lambda'^2} \int_{-d/2}^{d/2} \cos^2(\pi z_h/d) dz_h \times \int_{-d/2}^{d/2} \cos^2(\pi z_e/d) dz_e \int_0^\infty r_{//} \left(1 - \frac{r_{//}}{\lambda'} \right)^2 \exp(-2r_{//}/\lambda') \times \frac{dr_{//}}{\sqrt{\alpha r_{//}^2 + (z_e - z_h)^2}}. \quad (13)$$

4. 数值计算结果和讨论

要确定基态和第一激发态的能量 (9) 式和 (12) 式分别对 λ 和 λ' 进行变分:

$$\frac{dE_{1s}(\lambda)}{d\lambda} = 0 \text{ 和 } \frac{dE_{2s}(\lambda')}{d\lambda'} = 0, \quad (14)$$

本文采用的参数是: $m_c^* = 0.59m_0$, $m_v^* = 0.59m_0$, $m_e^* = 0.24m_0$, $\epsilon_t = 7.40$, $\epsilon_s = 8.49^{[8]}$, m_0 为电子质量. 通过数值计算得出 λ , 进而求出能量 E_{1s} 和 E_{2s} .

考虑 ZnO 薄膜的表面势垒 $U_e = 3.80 \text{ eV}^{[12]}$, 当电子能量 $E_e < U_e$ 波函数不是严格限制在薄膜内. 穿透到空气中的波函数按指数衰减 $\exp(-\beta z)$, $\beta = \sqrt{2m_c^*(U_e - E_e)/\hbar^2}$ 为衰减系数, $E_e = \pi^2 \hbar^2 / 2m_c^* d^2$ 为电子的限制能量. 取波函数穿透厚度为 $l = 1/\beta = \hbar / \sqrt{2m_c^*(U_e - E_e)}$, 用来估计不同厚度的穿透厚度 l . 表 1 给出不同厚度时基态能的修正.

表 1 ZnO 薄膜不同厚度下的基态能、穿透厚度及相应的修正能量

厚度 d/nm	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
l/nm	0.267	0.263	0.216	0.211	0.209	0.208	0.207	0.206	0.206
E_{1s}/eV	5.477	4.260	3.836	3.644	3.542	3.481	3.443	3.417	3.399
E'_{1s}/eV	4.645	4.021	3.737	3.594	3.513	3.463	3.431	3.409	3.394
$\Delta E/\%$	15.19	5.61	2.58	1.37	0.82	0.52	0.35	0.23	0.15

表 1 中 E_{1s} 为无限深势阱下重空穴带激子基态能量, E'_{1s} 为修正后重空穴带激子基态能量. ΔE 是修正引起的百分比误差. 从表 1 中可以看出, 当薄膜厚度 $d = 1.0 \text{ nm}$, 1.5 nm 时 $\Delta E > 5\%$, 此时对能量进行修正是有必要的; 而薄膜厚度 $d > 2.5 \text{ nm}$ 时修

正对能级的影响并不明显, 特别是 $d > 4.0 \text{ nm}$ 时 E'_{1s} 和 E_{1s} 变得非常接近了. 这也是 ZnO 薄膜与其他宽带半导体不同的地方, 一般的宽带半导体用无限深势阱近似引起的误差并不大, 但是 ZnO 薄膜的能量必须进行修正.

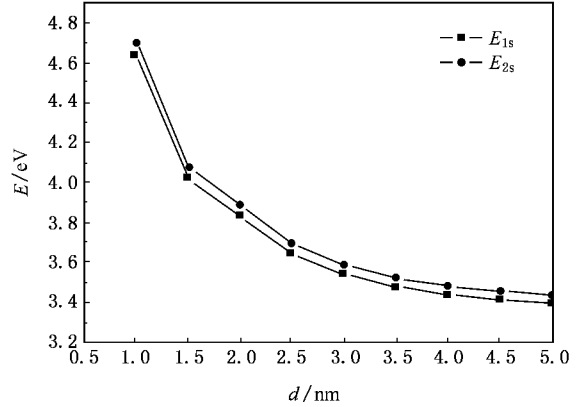


图 2 薄膜重空穴带激子基态能 E_{1s} 和第一激发态能 E_{2s} 随薄膜厚度 d 的变化关系

薄膜激子的量子限制效应很大程度上取决于其激子基态束缚能与块状材料束缚能的差别, 为此, 对 (10) 式进行变分:

$$\frac{dE_b(\lambda)}{d\lambda} = 0, \quad (15)$$

得到 ZnO 薄膜重空穴带激子基态束缚能 E_b 随厚度

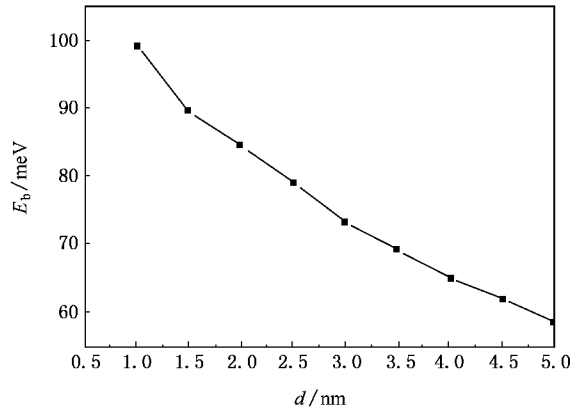


图 3 薄膜重空穴带激子基态束缚能 E_b 随厚度 d 的变化关系

d 的变化关系如图 3 所示. 通过对 $|r_e - r_h|$ 求平均得激子的半径为

$$a_i = f_{is} | |r_e - r_h| | f_{is}, \quad i = 1, 2, \quad (16)$$

它随薄膜厚度的变化关系, 如表 2 所示.

图 2 给出修正后重空穴带激子能量 E_{1s} 和 E_{2s} 随薄膜厚度 d 的变化关系. 从图 2 中发现随着厚度的

表 2 ZnO 薄膜不同厚度下重空穴带激子基态和第一激发态半径

厚度 d/nm	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
基态半径/nm	1.104	1.237	1.317	1.454	1.578	1.702	1.820	1.937	2.053
第一激发态半径/nm	19.511	21.076	21.778	22.763	23.631	24.406	25.136	25.819	26.479

增加激子的能量降低,当 $d = 1.0 \text{ nm}$ 时,激子的基态能为 4.64 eV ,第一激发态能为 4.73 eV ; $d = 4.5 \text{ nm}$ 时,基态能为 3.417 eV ,第一激发态能为 3.459 eV . 我们知道,ZnO 块状晶体中自由激子能量为 3.30 eV ,在一维限制下激子基态能量升高为 3.53 eV 左右^[12]. 可以看出 ZnO 薄膜在 $d < 5.0 \text{ nm}$ 时量子限制效应是很明显的. 当 $d > 5.0 \text{ nm}$ 时激子的能量很快就趋于三维激子的能量,量子限制效应消失. 我们可以把 ZnO 薄膜与研究很多的 GaN, AlN 等宽带隙半导体薄膜相比较^[19],它们都是在几十纳米时已经显现出量子限制效应,造成这种差异是由于 ZnO 材料中电子、空穴库仑相互作用强而介电常数相对较小. 这也给在实验上观察提出了要求. 文献 8—10] 中生长的 ZnO 纳米材料尺寸都在几十纳米,所以他们没有报道 ZnO 薄膜中的量子限制效应.

目前实验上的数据很少,生长厚度达到几纳米的 ZnO 单晶很困难. Gu^[12] 等人最近报道了长为 43.0 nm ,半径为 1.1 nm 的量子棒的激子基态能量和第一激发态的能量分别为: $3.53 \pm 0.05 \text{ eV}$ 和 $4.59 \pm 0.14 \text{ eV}$. 当 $d = 2.0 \text{ nm}$ 时,我们计算出来的数据为 $E_{1s} = 3.83 \text{ eV}$, $E_{2s} = 3.91 \text{ eV}$,基态能的计算结果比较好,第一激发态的计算结果与实验结果相差较大,这是变分计算本身所造成的. 从变分的过程中我们可以看到,不同的态(例如基态和第一激发态)的变分参数(λ 和 λ')不同,这破坏了波函数之间本来的正交性, $\psi_{\text{ex}}^{1s}(\lambda) | \psi_{\text{ex}}^{2s}(\lambda') = \delta_{\lambda\lambda'}$,所以第一激发态的计算结果较差. 要想提高计算的精度,可以采用拉盖尔多项式作为一组严格正交归一的本征变分波函数(文中的变分波函数是拉盖尔多项式的前两项). 这样可以不止求出基态和第一激发态两条能级,而且精度也会提高,但是这样会大大增加计算的复杂性.

图 3 给出了重空穴带激子基态束缚能 E_b 随厚度的变化关系. 从图 3 可以看出 ZnO 薄膜中激子基态束缚能与块状材料相比有了明显的提高. $d = 1.0 \text{ nm}$ 时, $E_b = 99.22 \text{ meV}$; $d = 4.5 \text{ nm}$ 时, $E_b = 61.94 \text{ meV}$;

$d = 5.0 \text{ nm}$ 时, $E_b = 58.5 \text{ meV}$. 块状材料激子束缚能为 60 meV ,从计算所得到的数据分析 $d < 5.0 \text{ nm}$ 时计算比较精确,此时薄膜的厚度较小,激子受到的 z 方向限制势很强,可以把电子和空穴的波函数分开来处理,因此,上面计算所取的激子波函数在一定的厚度范围内($1.0 \text{ nm} < d < 5.0 \text{ nm}$)得到的结果比较合理. $d < 1.0 \text{ nm}$ 时,若薄膜沿着(0001)晶轴方向生长,只有 $10/5.21 = 1.92$ 个原子层(ZnO 沿着晶轴的晶格长度为 0.521 nm),虽然此时限制势更强了,但是 ZnO 薄膜中的表面效应、极化效应^[20]将会显现出来. 本文的变分计算与实际情况相比较将会产生较大的误差;当 $d > 5.0 \text{ nm}$ 时,激子受到的 z 方向限制势变弱,计算得出 $E_b < 60 \text{ meV}$,表明此情况下波函数不能写成本文中电子、空穴 z 方向相分离的形式;寻找新的变分波函数超出了本文的范围.

表 2 给出了重空穴带激子基态和第一激发态半径随厚度的变化关系. 从数据中可以看出在 $d = 4.5 \text{ nm}$ 时,激子基态的半径为 1.937 nm ,与块状材料激子的半径 $a_B = 1.8 \text{ nm}$ ^[21]相比,已经相当接近了,再次说明了计算在 $1.0 \text{ nm} < d < 5.0 \text{ nm}$ 的范围内比较合理, $d > 4.5 \text{ nm}$ 时激子的半径计算误差变得越来越大,而第一激发态半径与基态的相比提高了一个数量级,此时电子和空穴束缚已经非常弱了.

5. 结 论

通过变分法计算了 ZnO 薄膜中重空穴带激子的基态、第一激发态能量、激子的半径和激子的束缚能. 我们发现其激子能量和激子束缚能与体材料相比较有了较大的增加;分析后进一步发现 ZnO 薄膜中的量子限制效应在 $d < 5.0 \text{ nm}$ 时比较明显,而 GaN 等半导体薄膜在几十纳米厚度时已经呈现出明显的量子限制效应. 这是 ZnO 薄膜与其他宽带隙半导体很大不同的地方. 可见, ZnO 薄膜中的表面效应、极化效应对激子能级的影响更加明显,这给实验上提供了一定的参考依据.

- [1] Birman J L 1959 *Phys. Rev. Lett.* **2** 157
- [2] Thomas D G 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **15** 86
- [3] Hopfield J J , Thomas D G 1961 *Phys. Rev.* **122** 35
- [4] Park Y S , Litton C W , Collins T C 1966 *Phys. Rev.* **143** 512
- [5] Segall B 1967 *Phys. Rev.* **163** 769
- [6] Gil B 2001 *Phys. Rev. B* **64** 201310
- [7] Lambrecht W R L , Rodina A V , Limpijumnong S , Segall B , Meyer B K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075207
- [8] Wang Z J , Wang Z J 2004 *Chin. Phys.* **13** 5
- [9] Sun Z W , Liu Z W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1 (in Chinese) [孙成伟、刘志文 2006 物理学报 **55** 1]
- [10] Zhang D H , Wang Q P 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 6 (in Chinese) [张德恒、王卿璞 2003 物理学报 **52** 6]
- [11] Shim M , Sionnest P G 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 11651
- [12] Gu Y , Kuskovsky I L , Yin M , O'Brien S , Neumark G F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3833
- [13] Wang Z L , Song J H 2004 *Science* **303** 1348
- [14] Li S S , Xia J B 1997 *Chin. Phys. Lett.* **14** 371
- [15] Li S S , Xia B J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15434
- [16] Li S S , Xia B J , Yuan Z L , Xu Z Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11575
- [17] Sirenko Y M , Jeon J B , Kim K W , Littlejohn M A 1995 *Phys. Rev. B* **53** 4
- [18] Aarts R M , Janssen A J E M 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 2635
- [19] Fonoberov V A , Balandin A A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 11
- [20] Pérez J Z , Sanjosé V M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226105
- [21] Makino T , Chia C H , Tuan N T , Sun H D , Segawa Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 7

Calculation of exciton energies and binding energies in ZnO film

Xiong Wen[†] Zhao Hua[‡]

(College of Mathematics and Physics , Department of Physics and Institute of Condensed Matter Physics , ChongQing University , Chongqing 400044 , China)

(Received 30 April 2006 ; revised manuscript received 10 July 2006)

Abstract

In this paper , a coupled 6×6 Hamiltonian valence eigenfunction is considered using effective mass approximation. Using a trial wave function separable in z direction and x - y plane , variational calculations are presented for energies of ground state and first excited state of heavy hole exciton and binding energies in ZnO film , and for radius of exciton under a variety of thickness d of ZnO film. And the correction of energies due to quantum tunnel effect of electronic wave function with the thickness $d < 2.0$ nm is discussed.

Keywords : exciton , ZnO film , wurtzite

PACC : 7135 , 7360L

[†] E-mail : nanowenxiong@yahoo.com.cn

[‡] Corresponding author. E-mail : huazhao@cqu.edu.cn