

超晶格 SnO_2 掺 Cr 的电子结构和光学性质的研究*蒋雷 王培吉[†] 张昌文 冯现佯 逯瑶 张国莲

(济南大学物理学院, 济南 250022)

(2010年11月25日收到; 2010年12月29日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理, 采用全势线性缀加平面波方法(FPLAPW)和广义梯度近似(GGA)来处理相关能, 计算了 Cr 掺杂 SnO_2 超晶格的电子态密度、能带结构、介电函数、吸收系数、反射率和折射率. 研究表明由于 Cr 的掺入, 超晶格 SnO_2 在费米能级附近形成了新的电子占据态, 出现了不连续的杂质能带, 这是由 Cr-3d 态和 O-2p, Sn-5s 态电子所形成. 介电谱在 0—5.5 eV 之间时出现了三个新的介电峰, 在能区介电谱主峰位置发生蓝移, 峰值强度减小. 吸收谱、反射谱和折射谱也出现了与介电谱相应的峰, 各谱峰的出现是由 Cr 的 d—d 跃迁所引起的.

关键词: 超晶格, 第一性原理, 态密度, 电子结构

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb

1. 引言

SnO_2 材料是一种具有金红石结构的宽禁带半导体材料, 空间群属 $136_P42/mnm$. 常温下其带隙宽 $E_g = 3.6$ eV. 由于它具有相当高的激子束缚能, 所以 SnO_2 基半导体材料有望成为下一代更有发展潜力的光电材料, 已在传感器、太阳能电池、平板显示器等方面得到广泛的应用^[1,2]. 自 1970 年超晶格的理论被提出后, 超晶格半导体一直是人们关注的热点, 所以研究 SnO_2 掺杂所形成的超晶格材料具有非常重要的意义.

王洪霞等^[3]应用第一性原理计算了 Co 掺杂 SnO_2 超晶胞电子结构和磁学性质. 李恒帅等人^[4]计算了超晶格 Fe_3/Cr_3 的电子结构, 研究了该体系在铁磁耦合与反铁磁耦合两种状态下的磁距分布和能态密度. 李文兵^[5]运用 Kronig-Penney 模型, 研究了 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 超晶格的束缚态电子能级结构和带宽, 跃迁矩随超晶格的结构参量(阱宽、垒宽和 Al 组分)变化关系以及子带能量色散关系. Zhu 等^[6]利用第一性原理研究了超晶格材料 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的压电性能, Huang 等^[7]研

究了光孤子在非局域和非线性介质中的超晶格现象, Chen 等^[8]研究了超晶格 AlGaN/GaN 材料的诱导太赫兹场的振幅、相位等问题. 人们对 SnO_2 超晶胞的理论分析还有不少报道, 但对 SnO_2 超晶格的理论分析较少, 因而本文因而采用第一性原理的方法, 计算 SnO_2 掺 Cr 超晶格的电子态密度、能带结构、及光学性质等, 得到了有意义的结果.

2. 计算方法和理论模型

应用 linux 操作系统下的 wien2k 软件来计算材料的性质, 它是基于密度泛函理论的第一性原理计算, 充分考虑了内层电子的影响, 应用广义梯度近似(GGA)来处理交换能. 结构模型如图 1, 它由 12 个 SnO_2 原胞组成的 $2 \times 2 \times 3$ 的超晶格结构. 用 Cr 替一层的 Sn. 图中灰色的大球为 Sn 原子, 黑色的大球为 Cr 原子, 黑色的小球为 O 原子, 用 $\text{Sn}_{20}\text{Cr}_4\text{O}_{48}$ 来表示此超晶格^[9].

在计算中 Sn 和 Cr 原子的 Muffin-tin 半径都取 2.0 个波尔单位, O 原子取 1.8 个波尔单位. 核心电子和价电子的分离能为 -0.7Ry , 自洽循环计算的收敛标准为 0.0001 Ry. 取原胞 SnO_2 实验晶格常数

* 国家自然科学基金(批准号:60471042), 山东省自然科学基金(批准号:ZR2010EL017)和济南大学博士基金(批准号:xbs1043)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn

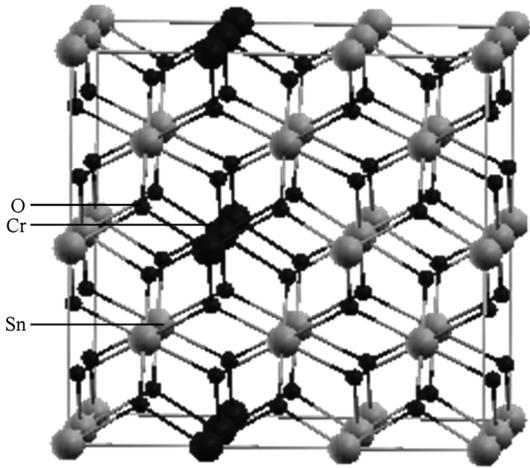


图1 超晶格结构

$a = b = 0.4737 \text{ nm}, c = 0.3186 \text{ nm}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[9]. 为了计算掺 Cr 后 SnO₂ 材料的光学性能,我们计算了离 Cr 层较近的 Sn 原子、O 原子以及 Cr 原子的态密度,其位置已在图中标注. 考虑的价电子有 Sn 的 5s²5p² 态, O 的 2s²2p⁴ 态, Cr 的 4s¹3d⁵ 态.

3 计算结果及分析

3.1. 电子结构

3.1.1. 态密度

图 2 给出了 SnO₂ 材料在本征态和超晶格下的总态密度及分态密度,从图中可以看出本征 SnO₂ 的禁带宽度大约是 1.4 eV,这与文献[7]的禁带宽度为 1.6 eV 接近,但都小于实验值,这主要是由于计算时采用广义梯度近似使能带计算值偏低,但并不影响我们对电子结构的分析^[10]. 由于主要是费米能级附近的电子对材料的性质有影响,深能级的电子状态暂不予考虑.

从图 2(b)中可以看出总态密度的价带可分为两个区域: -8.7—-6.2 eV 的下价带,它主要来自于 Sn 的 5s 态; -6.2—-0.8 eV 的上价带,它主要来自于 O 的 2p 态,极少部分是 Sn 的 5p 态的贡献. 导带部分也可分为两个区域: 1.0—6.0 eV 是由 Sn-5s 态和少许 O-2p 态作用的; 6.0—15.0 eV 区域的高能级部分,它对应着 Sn-5p 态及少量的 O-2p 态和 Sn-5s 态^[11]. 而 -0.8—1.0 eV 的区域是由掺杂后所形成的杂质能带构成,它几乎全部被 Cr 的 3d 电子占据,同时也有少量的 O 的 2p 态和 Sn 的 5p 态.

与本征 SnO₂ 态密度图相比较, Sn₂₀Cr₄O₄₈ 超晶格的态密度图中价带和导带分别向低能方向移动大约 0.8 eV 和 0.4 eV,即费米能级向导带方向移动,并且可以看出由于 Cr 的掺入在 -0.8—1.0 eV 区域态密度发生了明显的改变,其中自旋向上与自旋向下电子态密度不再像其他区域那样对称,出现了自旋极化. 这是由于掺入 Cr 后超晶格结构中的 Cr-3d 态和 O-2p, Sn-5p 态发生杂化,导致它们在费米能级处形成了新的电子占据态^[12]. 同时可以看出,自旋向上电子在该区域出现了三个窄的禁带,分别在 -0.5 eV, 0.4 eV, 1.0 eV 处,在三个窄带夹杂的空间出现了电子占据态,我们称它为微带. 而自旋向下电子出现了两个窄的禁带,分别在 -0.5 eV, 0.8 eV 处,同样这两个禁带间也有 0.5 eV 左右的电子占据态. 从态密度的改变可以看出超晶格 SnO₂ 表现出了半金属性^[13], 而且在费米能级处能带之间的带隙变窄,同时,整个能带结构上的能级数目比本征态时能级数目明显增多,因此较掺杂前价带中的电子更容易跃迁至导带而成为导电电子,这导致体系导电性的增强. 态密度变化的主要原因一是由于超晶格结构,这种结构使禁带宽度在晶格

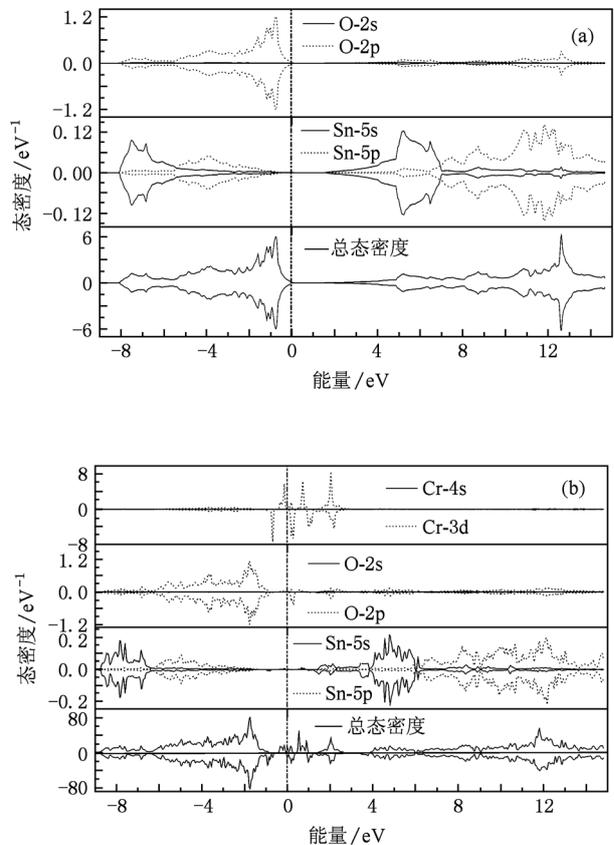


图2 SnO₂ 总态密度及分态密度图 (a) 本征态; (b) 超晶格

生长方向形成一个周期性变化,出现势阱与势垒,各势阱之间就会互相耦合形成微带,即超晶格的微带效应^[14];二是掺入 Cr 原子后,由于它的电子格结构最外层 4s 态有一个电子,次外层 3d 态有 5 个电子,所以可作为施主又可作为受主,在费米能级两侧出现了占据态.

3.1.2. 能带结构

图 3 分别为本征 SnO₂ 和超晶格 SnO₂ 自旋向上与自旋向下的能带结构图.由图 3 可知掺入 Cr 后体系的能带变的密集,能级发生了明显的分裂,价带向低能方向移动了大约 0.8 eV,导带却向低能方向移动了约 0.4 eV,这与图 2 中的态密度变化相一致;在费米能级附近形成了新的定域性很强的能带,比

较图 3(b), (c) 两图,体系在费米能级处的能带分布不同,出现了自旋极化,这是 Cr-3d 电子与 O-2p 和 Sn-5p 电子发生了强烈杂化效应的结果^[15],并且还可以看出材料表现出了半金属特性;由于 Cr 的 d 电子在轨道中的杂化和超晶格结构中发生的能级分裂,从(b), (c) 两图可以看出在费米能级处所形成的能带都是不连续的,各个窄的能带之间都存在一定的带隙,这与文献[15]掺杂后能带结构不同,其原因在于超晶格中的周期性振荡所形成的特殊能带结构,这种结构使电子被束缚在特定的能级,在跃迁时受到了限制.所以它们从本质上改变了材料的性质,导电性增强、吸收谱拓宽等都是相应的表现.

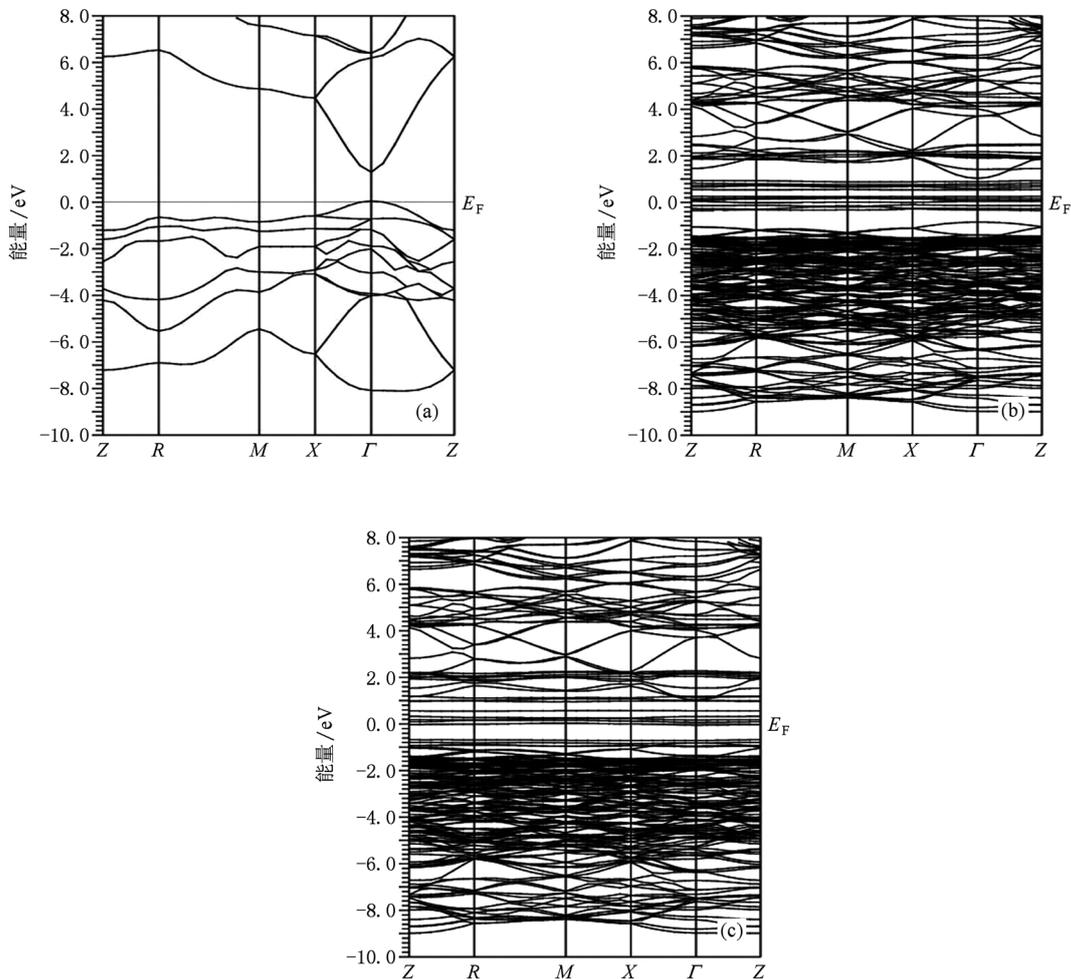


图 3 SnO₂ 能带结构图 (a)本征 SnO₂; (b)超晶格 SnO₂ 自旋向上; (c)超晶格 SnO₂ 自旋向下

3.2. 光学性质

3.2.1. 介电函数

介电函数是连接固体能带结构与光学图谱的

桥梁,材料的一些光学特性都由其导出. 复介电函数表达式为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (1)$$

$\epsilon_2(\omega)$ 为介电虚部,通过占据态和非占据态波函数

之间的动量矩阵元求出^[16]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{\mathbf{c},\mathbf{v}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{cv}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega], \quad (2)$$

式中, m 为自由电子质量, e 为电子电量, ω 为入射光子频率, \mathbf{c}, \mathbf{v} 简记为导带和价带, BZ 表示第一布里渊区, \mathbf{K} 是倒格矢, $\hbar = h/2\pi$, $|e \cdot M_{cv}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_c(k), E_v(k)$ 分别为导带和价带上的本征能级. $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电实部, 可以根据 Kramer-Kronig 色散关系求出.

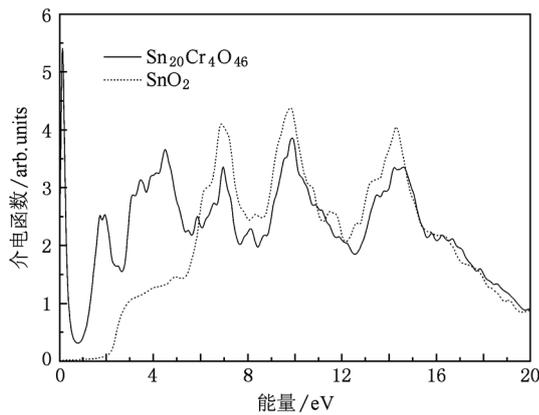


图4 本征与掺杂下的介电函数虚部

图4 为本征 SnO_2 与超晶格 $\text{Sn}_{20}\text{Cr}_4\text{O}_{48}$ 的介电函数虚部, 通过对比两条谱线可知, 掺杂后材料在 5.5 eV 以上高能部分与本征的情况基本一致; 存在三个介电主峰在 7 eV, 10 eV 和 14.4 eV 处, 各峰发生了一个 0.4 eV 左右的蓝移, 这与图 2 中电子态密度变化相一致; 其峰值有所降低. 而在 5.5 eV 以下的低能部分变化很大, 在 0.2 eV, 1.9 eV 和 4.5 eV 处出现了几个新的介电峰, 它们都是来自 Cr-3d 电子在费米能级上下形成的占据态之间的跃迁, 同时也造成了三个介电主峰峰值的下降^[17].

3.2.2. 吸收系数 $I(\omega)$ 、反射率 R 、折射率 $n(\omega)$

根据介电函数的表达式, 可得出吸收系数 $I(\omega)$ 、反射率 R 、折射率 $n(\omega)$ 的表达式如下:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + |\varepsilon_1(\omega)|}{2}}. \quad (5)$$

图5 分别为本征与掺杂下的吸收谱、反射谱和折射谱. 从各图中可以看出掺杂后在 5.5 eV

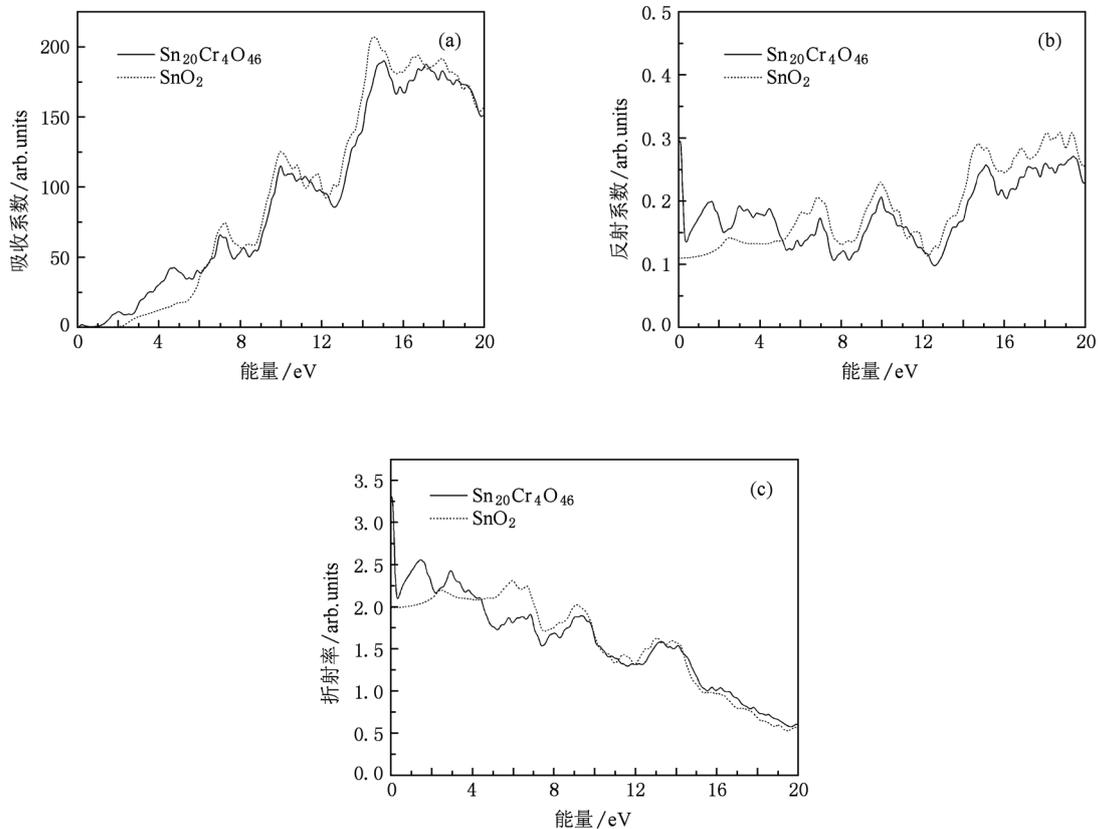


图5 超晶格 SnO_2 的光学性质 (a) 吸收谱; (b) 反射谱; (c) 折射谱

以上的高能部分也与本征情况相似,发生了一个 0.4 eV 左右的蓝移,这和介电函数一一对应,峰的位置和大小可从态密度图中作解释.而在 5.5 eV 以下的低能部分发生了明显变化:吸收边由原来的 1.4 eV 变为 0.1 eV,即吸收谱发生了展宽,并在紫外—可见光区出现了三个新的吸收峰分别在 0.2 eV, 1.9 eV 和 4.5 eV 处,对应介电函数的介电峰;反射率和折射率在低能部分也明显增强,并且也出现了相应的折射峰及反射峰.我们认为这些都是 Cr 的加入和材料的超晶格结构形成的特殊能带结构所致,相应的峰是由 Cr 的 d-d 跃迁引起的^[18].

4. 结 论

通过密度泛函的第一性原理,计算了超晶格的总态密度及分态密度、能带图、以及吸收系数、介电函数虚部、反射率和折射率,并与本征 SnO₂ 作比较.掺杂 Cr 后 SnO₂ 超晶格结构在费米能级附近形成了特殊的能带,这是 Cr 的 3d 电子与 Sn-5p 和 O-2p 相互杂化的原因,它们共同形成费米能级处的占据态,所以导致了材料性质的改变,如导电性增强、吸收谱展宽、在紫外—可见光区域反射率、折射率的升高.这些都为超晶格的进一步发展提供了理论依据.

- [1] Roman L S, Valaski R, Canestraro C D 2006 *Applied Surface Science* **252** 5361
- [2] Baibich M N, Broto J M, Fert A 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [3] Wang H X, Yan Y, Mohammed Y Sh, Du X B, Li K, Jin H M 2009 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** 337
- [4] Li H S, Hu H Q, Cui S X 2007 *Journal of Shandong University* **42** (3) (in Chinese) [李恒帅、胡海泉、崔守鑫 2007 山东大学学报 **42**(3)]
- [5] Li W B 2006 *Journal of Capital Normal University* **27** (1) (in Chinese) [李文兵 2006 首都师范大学学报 **27**(1)]
- [6] Zhu Z H, Wang B, Wang H, Zheng Y, Li Q K 2007 *Chin Phys.* **16** 1780
- [7] Huang H C, He Y J, Wang H Z 2009 *Chin Phys. B* **18** 4919
- [8] Chen J F, Hao Y 2009 *Chin Phys. B* **18** 5451
- [9] Robert M, Hazen, Larry W. Finger. 1981 *J. Phys. Chem. Solid* **42** 143
- [10] Yu F, Wang P J, Zhang C W 2009 *J. University of Jinan (Sci. and Tech.)* **23** 414 (in Chinese) [于峰、王培吉、张昌文 2009 济南大学学报自然科学版 **23** 414]
- [11] Guo L Q, Wu H N, Liu J H, Ma H, Song K Y, Li D Y 2009 *Journal of Synthetic Crystals.* **38**(2) (in Chinese) [郭连权、武鹤楠、刘嘉慧、马贺、宋开颜、李大业 2009 人工晶体学报 **38**(2)]
- [12] Pan S S, Ye C, Teng X M, Li L, Li G H 2006 *Applied Physics Lett.* **89** 251911
- [13] Xiao W Z, Wang L L, Xu L, Wan Q, Zou B S 2009 *Solid State Commun.* **149** 1304
- [14] Zhang J F, Ali M, Chen H 2005 *Journal of Southwest China Normal University* **30**(6) (in Chinese) [张俊峰、M Ali、陈洪 2005 西南师范大学学报 **30**(6)]
- [15] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨、范广涵、章勇、丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [16] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong Ch J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、陈青云、胡志刚、董成军 2008 物理学报 **57** 6520]
- [17] Ying X J, Zhang X D, Hao Z W 2007 *Journal of Synthetic Crystals.* **36**(4) (in Chinese) [应杏娟、张兴德、郝志武 2007 人工晶体学报 **36**(4)]
- [18] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]

Electronic structure and optical properties of Cr doped SnO₂ superlattice*

Jiang Lei Wang Pei-Ji[†] Zhang Chang-Wen Feng Xian-Yang Lu Yao Zhang Guo-Lian

(School of Physics, University of Jinan, Jinan 250022, China)

(Received 25 November 2010; revised manuscript received 29 December 2010)

Abstract

By the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW), we investigate the electronic structure, the band structure, the dielectric function, the absorption spectrum, the reflectivity and the refraction of Cr doped SnO₂ superlattice. The generalized gradient approximation (GGA) is used for handling correlation energy. Calculation results show that due to the Cr doping, SnO₂ superlattice forms new electron occupied state near Fermi energy level and uncentinuous impurity band comes into being, which is contributed by Cr-3d and O-2p, Sn-5s. In dielectric spectrum appear three new dielectric peaks between 0 eV to 5.5 eV. In high-energy area, the position of main peak has a blue-shift and the peak intensity reduces. Absorption spectrum, reflectivity spectrum and refraction spectrum also have peaks corresponding to the dielectric peaks, which are caused by d—d transition of Cr atom.

Keywords: superlattice, first-principle, density of state, electronic structure

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60471042), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2010EL017), and the Doctor Foundation of University of Jinan, China (Grant No. xbs1043).

[†] Corresponding author. E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn