

In 掺杂 ZnO 超晶格光学性质的研究*

冯现祥 逯瑶 蒋雷 张国莲 张昌文 王培吉†

(济南大学物理学院, 济南 250022)

(2011年6月16日收到; 2011年7月13日收到修改稿)

采用基于第一性原理的线性缀加平面波方法, 计算了超晶格 ZnO 掺 In 的光学性质. 计算结果表明, 掺入 In 元素后 Fermi 能级进入导带, 介电函数、吸收系数、折射率、反射率都在 Fermi 面附近产生新的跃迁峰. 随着掺杂层数的增多, 跃迁峰发生红移, 当掺杂两层 In 时跃迁峰峰值最大, 同时吸收系数的吸收边随掺杂层数的增多而逐渐减小. 与 In 掺杂 ZnO 超晶胞相比, ZnO 超晶格在可见光范围内具有高透过率的特点.

关键词: 超晶格, 能带结构, 态密度, 光学性质

PACS: 71.15.Mb, 78.67.Pt, 71.15.Dx

1 引言

ZnO 是一种直接带隙的宽禁带半导体材料, 具有六角纤锌矿结构, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能达 60 meV^[1]. 它具有优异的光电性能, 在紫外探测器、发光二极管、激光器、表面声波器件、太阳能电池等领域得到广泛应用^[2]. 近年来, 人们发现通过掺杂可以改变 ZnO 材料的性质, 由于 III A 族外层有 3 个电子, 掺杂 ZnO 后形成施主能级, 因而较容易改变 ZnO 材料的性能. 郭茂田等^[3]研究 ZnO 掺杂第三主族元素对其电子结构的影响, 发现通过 III A 族元素的掺杂, ZnO 材料的带隙变宽, 可见光的通过能力和导电能力变强, 使得 ZnO 成为透光导电膜的合适材料. 关丽等^[4]用第一性原理研究了 III A 族元素 Al 与 Ni 共掺 ZnO 材料, Al-ZnO 较之 Ni-ZnO 在可见光范围的吸收系数和反射率都较低, 说明在可见光区域具有较高的透过率. 刘小村等^[5]则通过改变 In 元素的掺杂浓度来研究 ZnO 的性质, 发现掺杂后 ZnO 带隙变窄、导带和价带都有所下降. 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, 任何一种半导体材料只要很好地控制掺杂元素都

可以做成超晶格. 对于掺杂超晶格来说, 由于其多层结构的完整性非常好, 掺杂量一般也比较小, 因而掺杂引起的晶格畸变也较小, 使得超晶格材料具有较好的性能. 实验上对 ZnO 超晶格已有许多报道, Fujita 等^[6]通过改变 ZnO 超晶格的厚度来研究对其能带的影响, 在实验上给出了超晶格 ZnO 的实现方法. Ohtomo 等^[7]研究了掺 Mg 对超晶格 ZnO 光学性质的作用, 发现 ZnO 的光致发光峰和光学吸收边都发生蓝移, 显示出量子尺寸效应. 掺杂 In 元素可以对超晶胞 ZnO 的能带、态密度以及光学性质产生有意义的影响^[8,9], 而理论研究超晶格 ZnO 的报道不多. 因而本文以 In 作为掺杂原子, 对 ZnO 超晶格基本性质, 特别是光学性质进行了研究, 为实验和实际应用打下一定的理论基础.

2 模型的构建和计算方法

ZnO 是六方纤锌矿结构, 晶格常数实验值为: $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其中 c/a 为 1.60^[10], 对称性为 C6V-4, 属于 $P63mc$ 空间群. 文中的计算模型为 $2 \times 2 \times 3$ 结构, 即在 a, b 基矢方向上扩展一个单位, 在 c 基矢方

* 国家自然科学基金 (批准号: 61172028)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2010EL017)、山东省科学技术计划发展项目 (批准号: 2009GG2003028) 和济南大学博士基金 (批准号: xbs01043) 资助的课题.

† E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn

向上扩展两个单位, 分别掺入一层、两层和三层 In 原子来实现对 ZnO 超晶格的掺杂. 如图 1 所示, 其

中黑色大球为 Zn 原子, 灰色小球为 O 原子, 灰色大球为 In 原子.

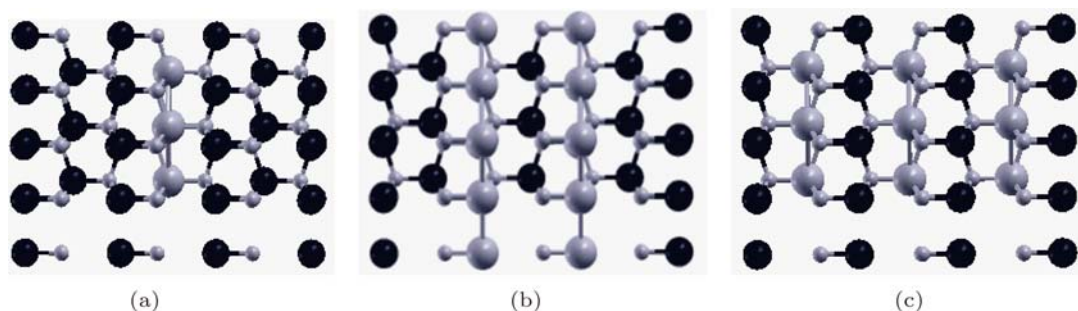


图 1 掺杂后 ZnO 超晶格模型 (a) 掺杂一层; (b) 掺杂两层; (c) 掺杂三层

本文基于密度泛函理论的第一性原理, 采用广义梯度近似 (GGA) 下的线性缀加平面波 (FP-LAPW) 方法, 所有的计算工作都是由 Wien2K 软件完成的. 迭代过程中作用在每个原子上的力不大于 0.02 eV. Brillouin 区的积分计算采用了 $4 \times 4 \times 1$ Monkors-Park 特殊 K 点对全 Brillouin 求和 [11].

是 GGA(或 LDA) 近似下的密度泛函理论 (DFT) 对电子与电子之间的交换关联作用处理不足引起的. 与本征态的能带图相比较可以看到超晶格掺杂后的 Fermi 能级进入导带, 导带上的电子态明显增多, 主要是由 In-5s 态和 O-2p 态杂化而成 [12]. Fermi 面附近的电子态由掺入的 In 原子提供, 这从后面的态密度图中也能得到相同的结果.

3 计算结果和分析

3.1 能带结构

图 2 为本征态和掺杂两层时的能带结构图, 可以看出 ZnO 带隙最窄的地方出现在 G 点, 因而 ZnO 为直接带隙半导体. 在 G 点处, 价带与导带之间带隙宽度为 0.752 eV, 与实验值 3.37 eV 相比明显偏小. 一般认为导致计算结果偏差的原因主要

3.2 电子态密度

图 3 给出了 In 原子掺杂一层、两层和三层时三种情况下的 ZnO 超晶格总态密度 (DOS) 图. 从图中我们可以看出, 随着掺杂层数的增多, Fermi 能级向高能方向发生移动, 在 Fermi 能级上的电子分布来自 In 元素的 5p 态, 掺杂一层、两层和三层时的带隙分别为 0.5 eV, 0.3 eV 和 0.6 eV.

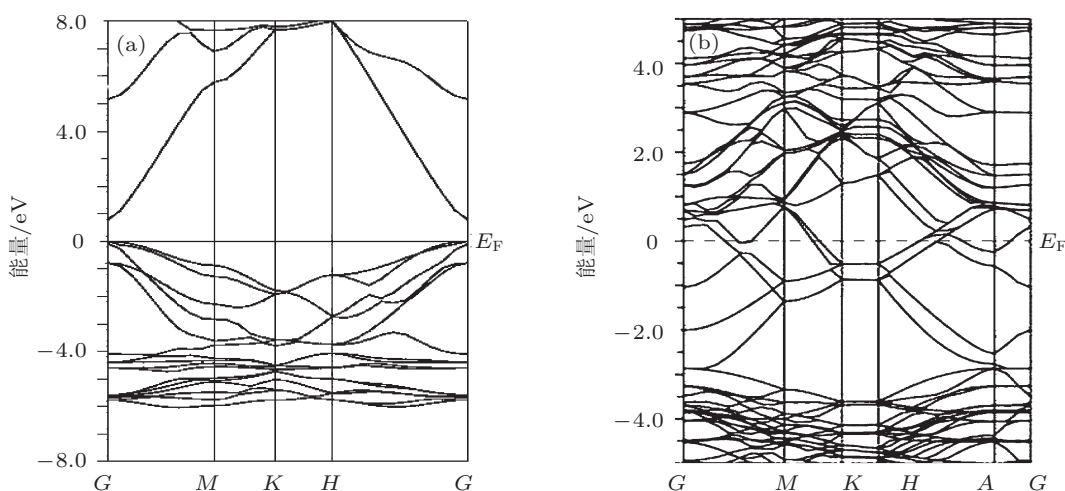


图 2 本征态 (a) 和掺杂两层 (b) 时的能带结构图

为了更好地解释计算结果,我们给出了掺杂两层和三层的分态密度图,如图4所示.从图4中我们可以看出,掺杂两层时导带区域的电子态主要是由In原子和Zn原子杂化而成,在-5.0—-2.7 eV区域的电子态主要是由O元素的2p态和Zn元素的3d态杂化而成的.掺杂三层时,导带区域的电子态则是由O元素的2s态和In元素的5s态贡献的,并且两者存在相互耦合作用^[13].在-5.0—-2.7 eV范围内,掺杂两层时态密度峰明显多于掺杂三层,这是由于O元素的2s态与Zn元素的4s态的相互作用较为强烈.从图中可以看出在1.0—2.5 eV区域,掺杂两层时Zn元素的4s态和In元素的5s态对总态密度的贡献要大于掺杂三层时的情况.同时,随着掺层数的增多,位于低能级区域的原子的态密度峰向低能量方向发生移动,并且在高能级区域Zn元素的d态强度变弱,这是因为In原子的电负性要大于Zn原子,与O原子更容易形成离子键^[14].掺杂两层时,Zn原子对总态密度的贡献较多,这与文

章后面分析的掺杂两层时光学性质的明显变化相对应.

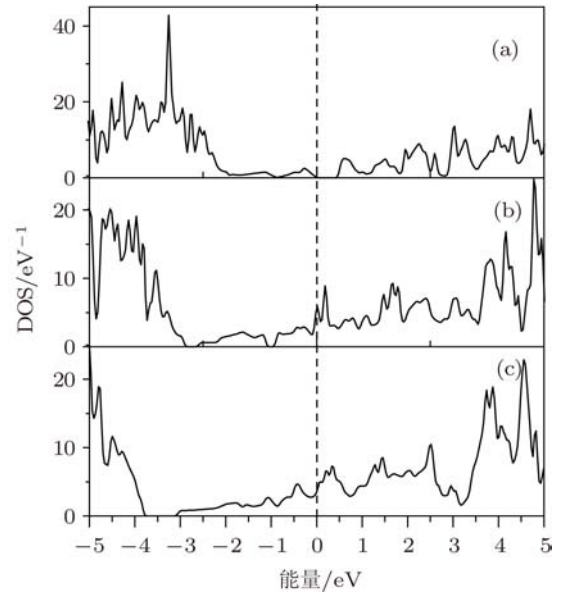


图3 掺杂ZnO超晶格的总态密度图 (a)掺杂一层;(b)掺杂两层;(c)掺杂三层

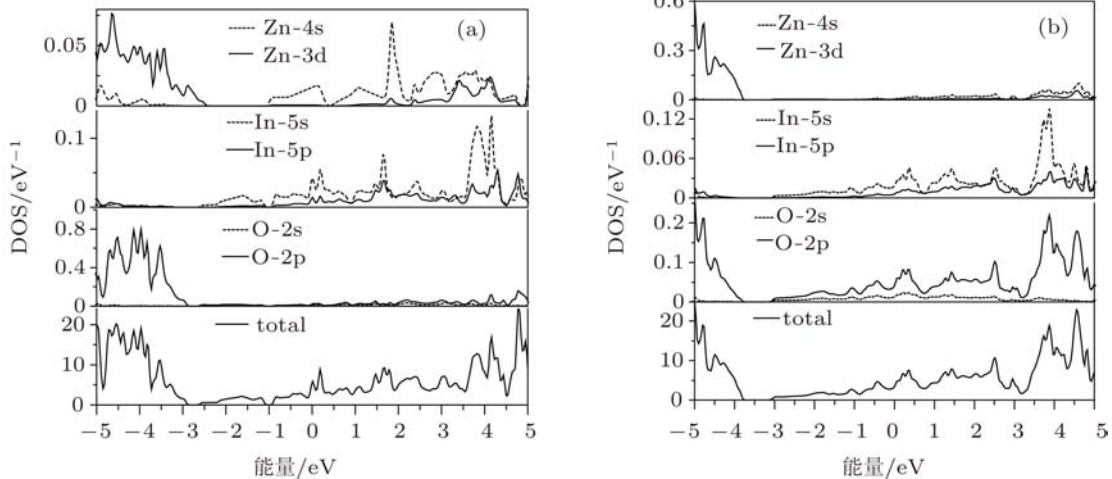


图4 掺杂两层(a),三层(b)In原子ZnO超晶格的分态密度图

3.3 光学性质

3.3.1 介电函数

介电函数能够反映固体能带结构和光学图谱之间的信息,更能表征材料的物理特性,因此它比宏观的光学常数更具有优越性.介电函数的表达式^[15]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

其中 $\varepsilon_2(\omega)$ 为虚部, $\varepsilon_1(\omega)$ 为实部,虚部由占据态和

非占据态波函数的动量矩阵元求得^[13]:

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

其中, $\hbar = h/2\pi$, m 为自由电子质量, e 为自由电子电量, ω 为入射光子频率, C 代表导带, V 代表价带, BZ 表示第一 Brillouin 区, K 是倒格矢, $|e \cdot M_{cv}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_C(k)$ 为导带上的本征能级, $E_V(k)$ 为价带上的本征能级.

图 5 给出了本征和掺杂情况下的介电函数谱. 从图 5 中我们可以看出本征态情况下介电函数谱中在 xx 方向有三个比较明显的主峰, 分别在 10.1 eV, 15.0 eV 和 19.3 eV 处. 三个主峰的来源分别为 O 2p 与 Zn 4s 轨道间的电子跃迁, Zn 3d 与 O 2p 轨道间电子跃迁和 Zn 3d 与 O 2s 轨道间的电子跃迁^[4], 这与 Zhang 等^[16]的计算结果是一致的. 图 5 中的内插图表示的是 0—3.0 eV 区域的局部放大图, 从插图中可以看出当掺入 In 元素后在低能量范围内出现了较大的峰, 这是由于 In 的 5s 电子大部分位于 Fermi 面附近. 随着掺杂层数的增多, 处于低能级区域的较大峰发生明显的红移, 掺杂两层时该介电峰峰值最大, 表明此时 In 5s 轨道之间的跃迁最多. 高能级附近的峰值在掺杂后变得平缓, 整体趋势没有太大变化.

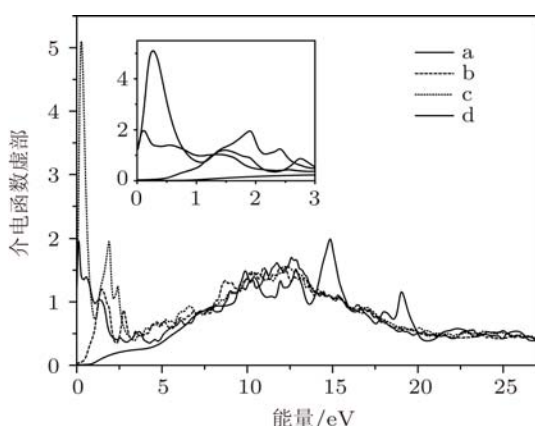


图 5 ZnO 材料的介电函数谱 (a) 本征态; (b) 掺杂一层; (c) 掺杂两层; (d) 掺杂三层

3.3.2 吸收系数

吸收系数可以由介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 表示^[11]

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (3)$$

图 6 表示 ZnO 超晶格不同掺杂情况下的吸收谱. 从图中可以看出纯 ZnO 的吸收边为 0.96 eV, 对应电子从导带向禁带有较多的跃迁. 而实验上测量的吸收边为 380 nm (约为 3.3 eV^[17]), 这可以解释为采用 DFT 理论中能隙偏小的现象. 图 6 中的内插图为 0—2.3 eV 范围的局部放大图, 从内插图我们可以看出本征态与掺杂后的情况相比, 掺杂后的吸收

边发生红移, 分别为 0.42eV, 0.1 eV 和 0.04 eV. 吸收谱主峰个数减少, 主要是因为由于 In 元素的掺入, 使得 Zn 3d 与 O 2p 两轨道之间的跃迁变少. 与 In 掺杂 ZnO 超晶胞相比^[17], ZnO 超晶格掺杂的吸收系数在高能量区域较小, 表明材料在可见光范围内具有较高的透过率^[18]. 这是因为 ZnO 的超晶格是交替掺杂的结构, 与超晶胞结构相比, 因电离杂质中心而引起的 Coulomb 散射作用明显减少, 电子迁移率非常高.

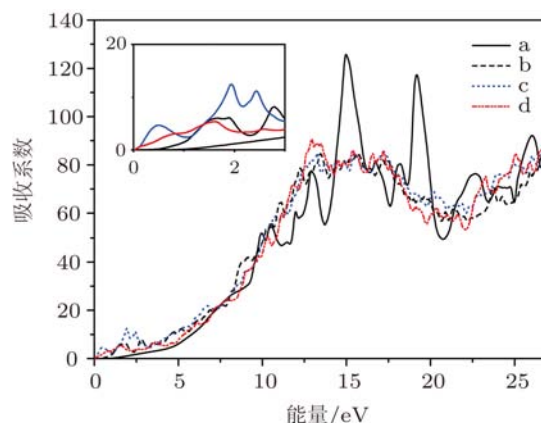


图 6 ZnO 的吸收系数谱 (a) 本征态; (b) 掺杂一层; (c) 掺杂两层; (d) 掺杂三层

3.3.3 折射率和反射率

通过 (1), (2) 式我们可以得出折射率和反射率的公式:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + |\epsilon_1(\omega)|}{2}}, \quad (4)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (5)$$

图 7 给出了本征态和掺杂后的折射率、反射率变化曲线. 从图 7 中我们可以看出, 掺杂后的变化曲线与本征态相比, 折射率和反射率曲线都在低能级区域出现一个较大峰值, 并且此峰值都是随着掺杂层数的增多而发生红移. 与 In 掺杂 ZnO 超晶胞相比^[17], 在可见光范围内 ZnO 超晶格的反射率很低, 表明其在可见光范围的高透过率的性质. 其折射率和反射率在低能级处的峰也是由 In 5s 轨道电子之间的跃迁造成的^[18], 掺杂两层时该峰峰值最大, 是由于对称效应导致 In 5s 电子之间的跃迁最为活跃^[19].

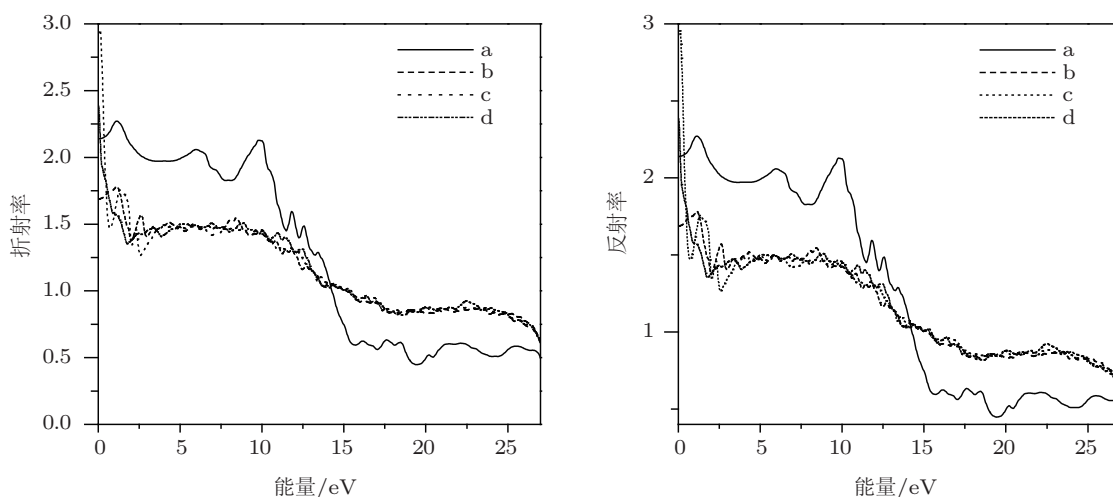


图7 ZnO的折射率、反射率变化曲线 左图为折射率,右图为反射率;(a)本征态;(b)掺杂一层;(c)掺杂两层;(d)掺杂三层

4 结论

本文通过密度泛函理论中的局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA),应用Wien2K软件通过改变掺入In元素的层数,研究掺杂后ZnO超晶格的电子结构和光学性质,包括光学介电函数虚部谱以及光学吸收谱、折射率、反射率.计算结果发现In掺杂ZnO超晶格后,Fermi能级进入导带.介电函数虚部谱以及光学吸收谱、折射率、反

射率都由于掺入In元素的5s电子之间的跃迁在低能级区域形成新的跃迁峰,并随着掺杂层数的增多而发生红移.与In掺杂ZnO超晶胞结构相比,ZnO超晶格在掺入In原子后,材料在高能级区域的吸收系数和反射率明显减小,可见光范围内的透过率变大.材料在掺杂两层时,由于对称性效应使得在低能级区域产生的新跃迁峰的峰值最大.吸收谱的吸收边随着掺杂层数的增多逐渐减小,各个光学谱(吸收系数、折射率、反射率)的变化情况与介电函数相对应.

- [1] Lee E C, Chang K J 2006 *Physica B* **376**–377 707
- [2] Xiong Z H, Jiang F Y 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 1500
- [3] Guo M T, Li L, Zhang X F 2007 *Laser Journal* **28** 32 (in Chinese) [郭茂田, 李丽, 张晓芳 2007 激光杂志 **28** 32]
- [4] Guan L, Li Q, Zhao Q X, Guo J X, Zhou Y, Jin L T, Geng B, Liu B T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5624 (in Chinese) [关丽, 李强, 赵庆勋, 郭建新, 周阳, 金利涛, 耿波, 刘保亭 2009 物理学报 **58** 5624]
- [5] Liu X C, Ji Y J, Zhao J Q, Liu L Q, Zhang Z P, Dong H L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4925 (in Chinese) [刘小村, 季艳菊, 赵俊卿, 刘立强, 张兆鹏, 董和磊 2010 物理学报 **59** 4925]
- [6] Fujita S, Tanaka H, Fujita S 2005 *J. Crystal Growth* **278** 264
- [7] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, Koinuma H, Yasuda T, Segawa Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980
- [8] Karzel H, Potzel W, Kofferlein M, Schiessl W, Steiner M, Hiller U, Kalvius G M, Mitchell D W, Das T P, Blaha P, Schwarz K, Pasternak M P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11425
- [9] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C 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]
- [10] Schleife A, Rodl C, Fuchs F, Furthmuller J, Bechstedt F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 24195
- [11] Ying X J, Zhang X D, Hao Z W 2007 *J. Synthetic Crystals* **36** 784 (in Chinese) [应杏娟, 张兴德, 郝志武 2007 人工晶体学报 **36** 784]
- [12] Wen X, Shu S L 2009 *Physica E* **41** 506
- [13] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang W H, Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超, 施尔畏, 宋力昕, 张伟华, 陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [14] Shi L B, Yuan H K 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 857
- [15] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1066 (in Chinese) [唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 赵纪军, 张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1066]
- [16] Zhang X D, Guo M L, Li W X, Liu C L 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 063721
- [17] Feng X Y, Wang P J, Zhang C W, Lu Y, Jiang L, Zhang G L 2011

- J. Synthetic Crystals* **40** 517 (in Chinese) [冯现祥, 王培吉, 张昌文, 逯瑶, 蒋雷, 张国莲 2011 人工晶体学报 **40** 517]
- [18] Wang Y B, Xu Y, Zhang Y, Yu X, Song G F, Chen L H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 067302
- [19] Wang J W, Bian J M, Sun J C, Liang H W, Zhao J Z, Du G T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5212 (in Chinese) [王经纬, 边继明, 孙景昌, 梁红伟, 赵润泽, 杜国同 2008 物理学报 **57** 5212]

Study of the optical properties of superlattices ZnO doped with indium*

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

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

(Received 16 June 2011; revised manuscript received 13 July 2011)

Abstract

According to the full-potential linearized augmented plane wave method, we calculate the optical properties of In-doped superlattices ZnO. The results reveal that the Fermi energy level enters into the conduction band after doping In. Dielectric function, absorption, refractive index, reflectivity are found to each have a new transition peak near the Fermi energy level. With the increase of the concentration, this transition peak shifts toward the low energy and the spectrum of the peak is the biggest for the two-layer doping case. The optical absorption edge decreases with the increase of doping concentration. Compared with In-doped ZnO supercell, ZnO superlattice has a high transmissivity in the visible light range.

Keywords: superlattice, band structure, density of state, optical property

PACS: 71.15.Mb, 78.67.Pt, 71.15.Dx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61172028), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2010EL017), the Plan Development Project of Shandong Science and Technology, China (Grant No. 2009GG2003028) and the Doctor Foundation of University of Jinan, China (Grant No. xbs1043).

[†] E-mail: ss.wangpj@ujn.edu.cn