

Tl掺杂对InI禁带宽度和吸收边带影响的第一性原理研究*

徐朝鹏[†] 王永贞 张伟 王倩 吴国庆

(燕山大学信息科学与工程学院, 河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2014年1月16日收到; 2014年4月3日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了未掺杂与不同浓度的Tl原子取代In原子的 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ 超胞模型, 分别对模型进行了几何优化、能带分布、态密度分布和吸收光谱的计算. 结果表明: Tl掺杂浓度越小, $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ 形成能越低, 晶体结构越稳定; Tl的掺入使得InI体系导带向高能方向移动, 而价带顶位置基本没变, 导致禁带宽度变宽, InI吸收光谱出现明显蓝移现象.

关键词: Tl掺杂InI, 电子结构, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.63.147102

1 引言

半导体探测器是一种迅速发展的新型核辐射探测元件, 具有灵敏度高、噪声低、响应光谱宽、探测效率高、抗辐照损伤能力强、可便携、稳定性高、可批量生产、操作方便等优点^[1,2], 近些年来得到了国内外研究者的极大重视. 半导体探测器的探测介质多以单晶材料制造, 碘化铟(InI)晶体具有电阻率高(约 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$)^[3]、载流子迁移率寿命积($\mu\tau$)较大(其电子的 $\mu\tau$ 值为 $7.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$)、制成的 γ 射线探测器具有较高的能量分辨率和探测效率、并能够在室温下使用和保存等优点, 使其成为一种极有前途的室温核辐射探测器材料^[4], 是近年来重点研究的制作室温核辐射探测器的新材料之一.

禁带宽度是判别半导体核探测性能好坏的重要指标之一, 较大的禁带宽度能保证探测器在室温工作时较低的漏电流和较高的电阻率^[5,6]. 实验表明, 掺入杂质是增大禁带宽度、改善晶体材料性能的有效方法之一. 如靳锡联等^[7]发现Mg掺入

ZnO使Zn的4s态向高能方向移动, 并最终导致其禁带宽度增大, 使 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金在紫外波段光电器件方面显示出更广阔的应用前景. 与实验研究相比, 在计算机模拟基础上进行的理论计算分析可克服实验因素的影响, 能够突出离子掺杂效应中的主要因素, 并且可以分析离子掺杂引起的微观结构变化, 因此更有利于研究掺杂对其性能的影响机理. 第一性原理赝势计算方法广泛应用于材料计算中^[8-11], 如徐凌等^[12]利用第一性原理研究了N掺杂 TiO_2 对其禁带宽度的影响, 并得出与实验结果基本一致的结论; 候清玉等^[13]发现Ga掺入ZnO使其最小光学带隙变宽, 吸收带边向高能方向移动, 计算结果和实验结果相一致. 这些研究都得到了很好的结果. 但迄今对InI晶体的掺杂改性研究非常罕见, 缺乏规律性可循. 因此, 系统地研究不同类型杂质对InI晶体电子及光学性质的影响, 从中找出规律性, 这对于开拓新功能晶体具有重要意义.

已有研究表明, 碘化铟晶体结构是类碘化铊(TII)结构, 而且具有与TII类似的态分布^[14]. 此

* 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(批准号: 13961103D)、中国电子科技集团公司第四十六研究所创新基金(批准号: CJ20120208)、河北省高层次人才资助项目(批准号: C2013003040)和燕山大学青年教师自主研究计划(批准号: 13LGA011)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xuzhaopeng@ysu.edu.cn

外, Tl和In是位于同一主族的相邻元素, 有相似的最外层电子排布. 因此, 基于掺杂改性的思想, 本文利用第一性原理平面波超软赝势方法, 对比分析纯InI和Tl掺杂InI晶体的形成能、能带结构、态密度分布及吸收光谱, 并对掺杂导致其禁带宽度增大及吸收光谱蓝移现象的微观机理进行了细致分析.

2 模型构建和计算方法

2.1 模型构建

InI是正交晶系类TII结构, 空间群为 $Cmcm(63)$, 晶格常数为 $a = 0.475 \text{ nm}$, $b = 1.276 \text{ nm}$, $c = 0.491 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[3]. 在理想InI晶体结构中, 每一个原子和周围五个异类原子构成五面体结构. 本文中InI晶体的超原胞包括16个原子, 即在InI原胞的 a , c 基矢量方向上分别扩展两个单位得到 $2 \times 1 \times 2$ 的超原胞, 如图1所示. 这样主要是考虑到实际InI晶体体相结构的特征, 同时也能满足计算时平衡掺杂比例与减少计算量的要求. 此外, 建模是替位掺杂, 所以对InI结构没有相变的影响.

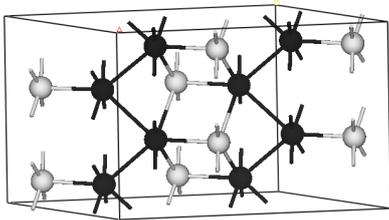


图1 InI超原胞模型(黑色球为In原子, 白色球为I原子)

2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT^[15])平面波赝势方法, 运用Materials Studio 5.0计算软件中的CASTEP^[16,17]模块进行计算和分析. 计算中采用广义梯度近似(GGA)下PBE^[18](Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函来描述交换关联能, 选择超软赝势(ultrasoft pseudopotential, Usp^[19])来描述电子与离子的相互作用, 选取Tl, In和I各原子的价电子组态为Tl $5d^{10}6s^26p^1$, In $4d^{10}5s^25p^1$ 和I $5s^25p^5$, 平面波截断能取为380 eV, 第一布里渊区按 $4 \times 4 \times 4$ 进行分割. 采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno算法对各超晶胞结构进行结构优化, 收敛条件为每个原子的能量变化在 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 以内, 原子最大受力不超

过 $0.3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 最大压力不超过0.05 GPa, 最大位移不超过 $1.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$. 为了得到稳定精确的计算结果, 在优化后的晶胞结构上对能带结构分布、态密度分布和吸收光谱进行计算.

3 计算结果与讨论

3.1 晶体稳定性及形成能分析

本文以不同Tl掺杂量的InI超胞模型为研究对象, 具体分析了Tl掺杂对InI的影响. 通过计算得到 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1$)的相关参数值.

张伟等^[20]利用局域密度近似(LDA)、GGA-PBE和GGA-PW91三种方法对InI的几何结构进行优化, 发现利用GGA-PBE方法优化的晶格常数与实验值更符合. 所以本文使用GGA-PBE方法对 In_8I_8 超晶胞进行优化, 计算得到完整的InI晶格常数为 $a = 0.484 \text{ nm}$, $b = 1.305 \text{ nm}$, $c = 0.496 \text{ nm}$, 而实验值为 $a = 0.475 \text{ nm}$, $b = 1.276 \text{ nm}$, $c = 0.491 \text{ nm}$, 二者非常接近, 误差低于3%, 说明所用的理论计算参数可靠. 对 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$)进行几何优化后的折合体积和总能量见表1. 从表1中可见, 随着Tl掺杂量的增加, InI晶胞体积逐渐增大. 这是由于Tl离子半径 0.140 nm 要比In离子半径 0.132 nm 大, 当离子半径大的Tl取代离子半径小的In时, 根据量子化学理论可知, 随着Tl的掺入, InI晶体体积应增大. 同时, 根据量子力学的能量最小作用原理, 掺杂后系统能量增大说明系统稳定性降低. 并且随掺杂量越大, 体系能量进一步增大, 稳定性进一步降低.

表1 结构优化后 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$)折合晶胞体积和总能量

$\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$	V/nm^3	E/eV	E_f/eV
InI	0.1572	-14999.25	—
$\text{In}_{0.875}\text{Tl}_{0.125}\text{I}$	0.1581	-14816.61	1.65
$\text{In}_{0.75}\text{Tl}_{0.25}\text{I}$	0.1600	-14633.97	3.30
$\text{In}_{0.625}\text{Tl}_{0.375}\text{I}$	0.1617	-14451.34	4.93
$\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$	0.1638	-14268.73	6.55

杂质形成能常用来分析掺杂对晶体结构稳定性的影响, 如果掺杂后计算的形成能越小, 则形成的晶体结构越稳定. 杂质形成能^[21] E_f 的表达式

如下:

$$E_f = E_{\text{InI:Tl}} - E_{\text{InI}} - mE_{\text{Tl}} + nE_{\text{In}}, \quad (1)$$

式中, $E_{\text{InI:Tl}}$ 为替位掺入 Tl 后超胞的总能量, E_{InI} 为未掺杂的 InI 超胞的总能量 (掺杂前后超胞相同), E_{Tl} 和 E_{In} 分别为 Tl 原子、In 原子的能量, m 和 n 分别为掺入 Tl 原子个数和取代 In 原子个数. $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) 超胞的形成能 E_f 如表 1 所示. 从表 1 中可以看出, 掺杂体系形成能随着掺杂浓度的增大而升高, 说明掺杂浓度越大体系结构越不稳定. 这与上述掺杂体系 InI 的总能量变化规律相符合.

3.2 InI 的能带和态密度

图 2 和图 3 分别给出了计算得到的纯 InI $2 \times 1 \times 2$ 超胞的能带结构和 InI 总态密度 (DOS) 及 In、I 分波态密度 (PDOS), 图中零点为费米面. 计算所得禁带宽度为 1.404 eV. 在 GGA 模型中, 由于激发态电子之间的关联作用被低估, 从而使得禁带宽度计算值小于实验值 [20,22]. 由于本文研究的是掺杂前后 InI 体系相同物理量之间的相对值比较分析, 所以计算软件带来的相对误差不影响结果的讨论. 从图 2 中可以看出, 价带顶和导带底之间的光跃迁最可能出现在 k 值为 Q 的位置, 所以为典型的直接带隙半导体能带结构, 与 Kolinko 等 [14] 报道的结果一致.

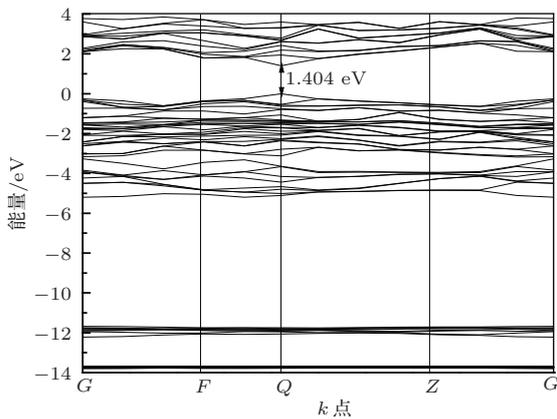


图 2 纯 InI 能带结构

图 3 中 In 分态密度靠近费米能级附近的细节被放大. 从图 3 中可以看出, $-14.1 \sim -13.14$ eV 之间的价带区主要是 In 4d 态电子构成的; $-12.29 \sim -11.24$ eV 之间的价带区主要是 I 5s 态电子构成的, 由于这两个价带与费米面附近的价带相互作用较弱, 本文将不做讨论; 费米能级附近, 价带主要由

I 5p 态电子构成, In 5s 和 In 5p 也起到小部分作用; 导带主要由 In 5p 态电子构成, In 5s, I 5p, I 5s 起到很小的作用. 价带顶主要是由 I 5p 态电子的贡献, 导带底主要是由 In 5p 态电子的贡献.

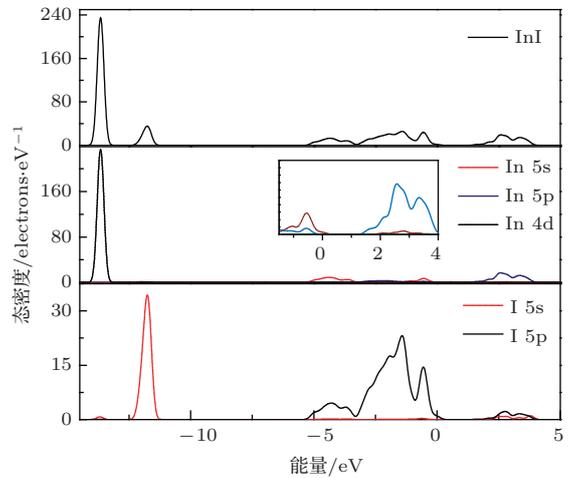


图 3 纯 InI 的 DOS 和 In, I 的 PDOS

3.2.1 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ ($x = 0.5$) 的能带与态密度

为了深入讨论 Tl 掺杂对 InI 带隙结构产生的影响, 下面将以 $x = 0.5$ 为例进行讨论. 图 4 和图 5 给出了 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ ($x = 0.5$) 超胞的能带结构及态密度图. 对比图 4 和图 2 可知, Tl 掺杂的 InI 晶体费米面附近的导带向高能方向移动, 导致掺杂后带隙为 1.73 eV, 明显大于纯 InI 超胞的 1.404 eV. 由图 5 可知, 在费米面附近的价带分为 $-5.7 \sim -3.28$ eV 的下价带区、 $-3.06 \sim 0.28$ eV 的上价带区. 从图 5 中可以看出, 费米面附近的下价带区主要是由 Tl 6s 态电子和 In 5s 态电子构成的, 而上价带区主要由 In 5s 态电子和 I 5p 态电子构成, 导带底则主要由 Tl 6p 态电子和 In 5p 态电子构成, 价带顶主要是 I 5p 态电子的贡献, 导带底则主要是 Tl 和 In 的 p 态电子的贡献.

3.2.2 Tl 掺杂后体系禁带宽度增大的微观机理

我们通过计算得到, 当 $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1$ 时, 其禁带宽度分别为 1.404, 1.467, 1.539, 1.621, 1.73, 1.967, 2.338 eV, 为了观察方便, 取横轴为 Tl 的掺杂量, 用 x 表示; 纵轴为与其对应的禁带宽度, 用 E_g 表示. 根据上述计算数据和 Franiv 等 [23] 的实验数据做禁带宽度随 Tl 掺杂量变化图, 如图 6 所示. 从图 6 中可以看出, 在 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ 中, 随 x 值的增大, 其禁带宽度也逐渐增

大, 计算结果与Franiv等利用吸收光谱得到的In掺杂TlII禁带宽度变化趋势相一致.

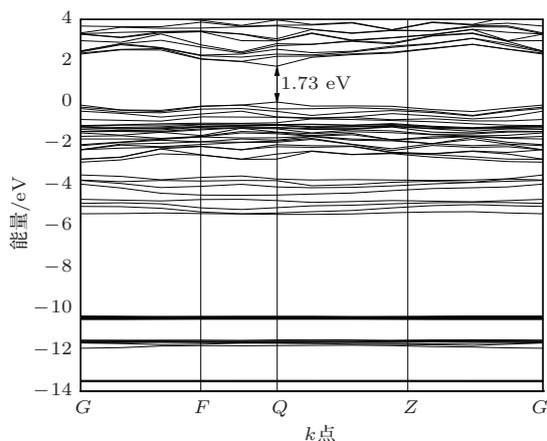


图4 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ ($x = 0.5$) 的能带结构

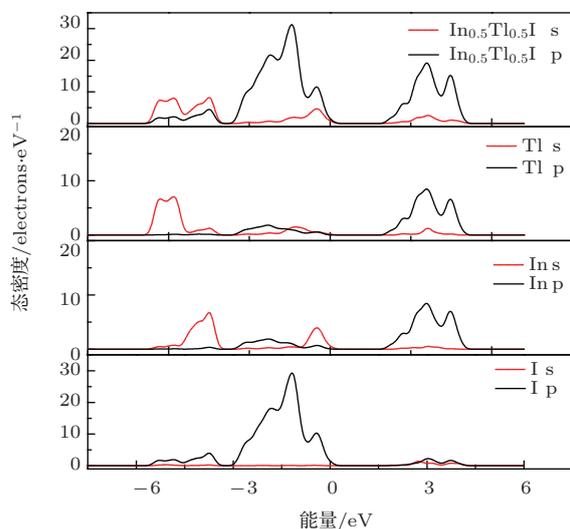


图5 $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0.5$) 的总态密度及分态密度

在3.2.1中已经发现, 掺杂后价带顶的位置主要由I 5p态决定, 导带底的位置主要由Tl和In的p态电子贡献. 图7给出了 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ 费米面附近总态密度随 x 值的变化. 从图7可以看出, 价带中In所占比例随 x 的增加而减少, 价带顶附近的小峰越来越不明显, 但整个价带态密度强度逐渐增大, 同时价带中的高能区和低能区逐渐断开. 值得注意的是, 虽然 x 的取值不同, 但价带顶的位置却变化甚微.

图8中给出了 $x = 0.125, 0.5, 0.75$ 时Tl 6p, In 5p在导带底的分态密度随掺杂量 x 的变化. 从图8中可以看出, 随着 x 值增加, Tl掺杂的比例增大, Tl 6p态越来越占优势, 峰值越来越高, In所占比例减少, In 5p的态密度强度在不断降低; 同时随

x 值的增加, 导带和导带底的位置逐渐向高能端偏移. 这是因为掺杂Tl以后Tl 6p态电子对导带有贡献. 在纯InI中, 导带底是由In 5p态电子与I 5s态电子作用形成类s的反键构成的. 掺杂Tl以后, Tl 6p态电子比In 5p态电子能量更高, Tl 6p态电子与I 5s态电子作用形成类s的反键具有比In 5p态电子与I 5s态电子作用形成类s的反键更高的能量, 从而使导带向高能方向移动, 导带底的位置随 x 的增加而向高能方向移动.

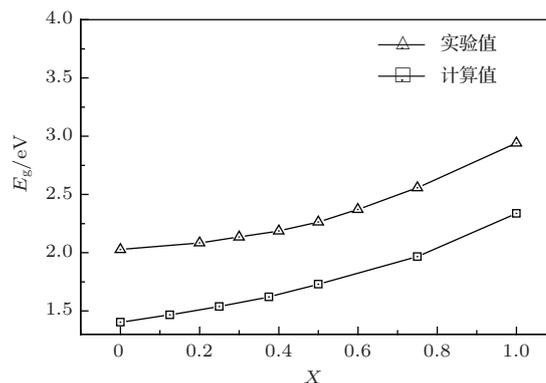


图6 当 x 取不同值时 $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{I}$ 禁带宽度的计算值与实验值比较

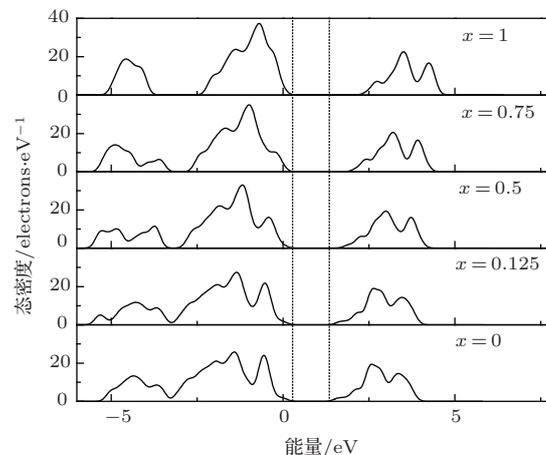


图7 $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0, 0.125, 0.5, 0.75, 1$) 在费米面附近的总态密度

3.3 吸收带边分析

计算得到 $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0, 0.125, 0.5, 0.75$) 的吸收光谱如图9所示. 首先分析它们的吸收边. 对于纯InI, 计算得出吸收边能量约为2.2 eV. 我们知道, 响应区的起始点(吸收边)在一定程度上与材料的禁带宽度值直接相关, 由于电子-光子的耦合会引起占据态和未占据态之间的跃迁, 因此本征光学响应的起始点能量应大于或至少等于材料的禁带宽度[24]. 本文计算得到纯InI的禁带宽度为

1.404 eV, 符合吸收边能量大于等于带隙. 从图9中可以看出, 在可见光区(1.8—3.1 eV)吸收系数一直在增大, 但是掺杂后同一能量值处, 吸收系数减小, 并且随着掺杂量的增大, 吸收系数越小. 也就是说, Tl掺入使InI在可见光区的吸收特性减弱了, 产生这一现象是由于掺入Tl使体系的导带上移, 电子从价带跃迁到导带或者空穴从导带跃迁到价带都需要吸收更多的能量, 从而使电子、空穴跃迁的概率减小, 使其对可见光区的吸收率降低. 同时, 吸收边也逐渐向高能方向移动, 发生明显的蓝移现象, 这与上述带隙随掺杂浓度的增大而增大的结论相符, 也与文献[23]所述现象一致.

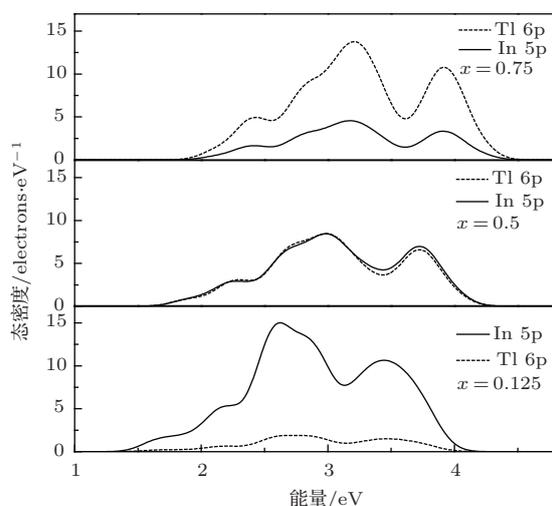


图8 $Tl_xIn_{1-x}I$ ($x = 0.125, 0.5, 0.75$) 中 Tl 6p 和 In 5p 在导带底的分波态密度图

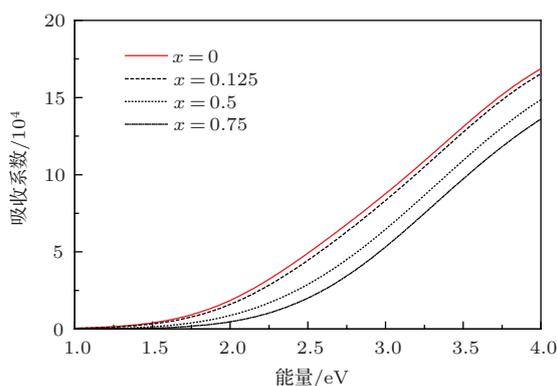


图9 $Tl_xIn_{1-x}I$ ($x = 0, 0.125, 0.5, 0.75$) 吸收光谱

4 结 论

本文基于密度泛函理论的广义梯度近似(GGA)的超软赝势能带计算方法, 研究了纯InI及Tl掺入InI晶体的形成能、能带结构、态密度分布及吸收光谱. 计算结果表明, Tl掺入浓度越小,

In_{1-x}Tl_xI形成能越低, 晶体结构越稳定; Tl的掺入使得掺杂体系的禁带宽度增大, 这主要是由于Tl 6p态电子比In 5p态电子能量更高, Tl 6p态电子与I 5s态电子形成类s的反键, 具有比In 5p态电子与I 5s态电子作用形成类s的反键更高的能量, 导带向高能方向移动, 但价带顶的位置基本没变; 发现Tl掺入使体系的吸收系数下降同时出现蓝移现象. 说明Tl的掺入可以调节InI体系的能带结构特别是禁带宽度, 进而影响其光学性能. 该研究对InI晶体在核探测应用领域的开发具有重要的指导意义.

参考文献

- [1] Runkle R C, Smith L E, Peurrung A J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 041101
- [2] Du M H, Singh D J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045203
- [3] Jones R E, Templeton D H 1955 *Acta Cryst.* **8** 847
- [4] Jin F, Itoh T, Goto T 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 2586
- [5] Jie W Q 2010 Principle and Technology of Crystal Growth (Beijing: Science Press) p678 (in Chinese) [介万奇 2010 晶体生长原理与技术 (北京: 科学出版社) 第678页]
- [6] Oondera T, Hitomi K, Shoji T 2006 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **53** 3055
- [7] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联, 娄世云, 孔德国, 李蕴才, 杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [8] Chen X R, Sun L L, Gou Q Q, Ji G F 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 017101
- [9] Liu F Q, Fan X J, Li M K, Li C B, Yin D 2005 *Chin. Phys. B* **14** 2287
- [10] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 107
- [11] Zhang D L, Xu X G, Wang W, Zhang X, Yang H L, Wu Y, Ma C Z, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 112
- [12] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 戴磊, 唐代海, 马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [13] Hou Q Y, Dong H Y, Ma W, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 157101 (in Chinese) [侯清玉, 董红英, 马文, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 157101]
- [14] Kolinko M I 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 183
- [15] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [16] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [17] Chahed A, Benhelal O, Laksari S, Abbar B, Bouhafs B, Aourag H 2005 *Physica B* **367** 142
- [18] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] Zhang W, Xu Z P, Wang H Y, Chen F H, He C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 243101 (in Chinese) [张伟, 徐朝鹏, 王海燕, 陈飞鸿, 何畅 2013 物理学报 **62** 243101]

- [21] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [22] Zhang M, Zhang C H, Shen J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017101
- [23] Franiv A, Bovgyra O, Savchyn O 2006 *Ukr. J. Phys.* **51** 269
- [24] Hu Z G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Chen Q Y, Dong C J, Linghu R F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1166 (in Chinese) [胡志刚, 段满益, 徐明, 周勋, 陈青云, 董成军, 令狐荣锋 2009 物理学报 **58** 1166]

First-principle study on the effects of Tl doping on the band gap and the band-edge of optical absorption of InI*

Xu Zhao-Peng[†] Wang Yong-Zhen Zhang Wei Wang Qian Wu Guo-Qing

(School of Information Science and Engineering, the Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(Received 16 January 2014; revised manuscript received 3 April 2014)

Abstract

According to the density functional theory, using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method, models for a pure InI and different concentrations of Tl-doped InI are set up, and the geometry optimizations for the modes are carried out. The total density of states, the band structures and the optical absorption are also calculated. The results show that the smaller the doping concentration of Tl, the smaller the formation energy of InI is, thus the more stable the crystal structure is. The Tl doping causes the bottom of conduction band shift to a higher energy, while the location of the top of valence band has no change. This makes the band gap of InI broadened, and the absorption spectrum obviously blue-shifted.

Keywords: Tl doped InI, electronic structure, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.63.147102

* Project supported by the Key Basic Research Project of the Applied Basic Research Programs of Hebei Province, China (Grant No. 13961103D), the Innovation Project of the 46th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation (Grant No. CJ20120208), the High-level Talents Funded Projects of Hebei Province, China (Grant No. C2013003040), and the Young Teachers Independent Research Projects of Yanshan University, China (Grant No. 13LGA011).

[†] Corresponding author. E-mail: xuzhaopeng@ysu.edu.cn