

SrTiO₃ 中形成级联能级的理论分析^{*}

张睿智[†] 王春雷 李吉超 梅良模

(山东大学物理学院, 济南 250100)

(2008 年 4 月 30 日收到, 2009 年 2 月 25 日收到修改稿)

以 Bi 和 Cu 掺杂为例, 通过基于密度泛函理论 (DFT) 的电子结构的计算, 分析了 SrTiO₃ 体系中形成级联能级的可能性. 结果表明, Bi 掺杂和 Cu 掺杂都可以在 SrTiO₃ 的禁带中引入杂质能带, Bi 和 Cu 的共同掺杂可引入两条杂质能带. 通过在两条杂质能带之间级联激发, 价带顶的电子可以受激跃迁到导带底. 采用无辐射跃迁的简单模型, 分析指出电子通过级联激发从价带顶受激跃迁到导带底的概率远远高于直接从价带顶跃迁到导带底的概率. 这种级联激发可以有效提高导带中的载流子浓度.

关键词: 级联能级, 密度泛函, 掺杂

PACC: 7155, 7115

1. 引言

对以 SrTiO₃ 为代表的钙钛矿类宽禁带氧化物材料的热电性质的研究开始于 20 世纪 60 年代^[1,2], 早期主要以含有氧空位的 SrTiO₃ 作为研究体系, 该体系 Seebeck 的系数在室温下可以达到 900 $\mu\text{V/K}$, 但电导很低, 约为 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 导致热电性能不佳. 为了提高这类材料的热电性能, 近年来通过 A 或 B 位掺杂的方式, 如 A 位掺杂 La^[3,4], Y^[5], Nd^[6] 等, B 位掺杂 Nb^[7,8], Sb^[9,10] 等, 由杂质的多余价电子提供载流子以提高电导率. 但是由于载流子仅由掺杂原子提供, 故载流子浓度与掺杂量之间有直接的关系, 低掺杂量会导致低载流子浓度, 进而导致电导率提高不明显. 所以, 由价带到导带的本征激发, 以提高载流子浓度, 是一个可供选择的途径. 但是该类材料的禁带宽 (如 SrTiO₃ 的带隙为 3.3 eV)^[11], 本征激发的概率在室温甚至高温区几乎可以忽略. 所以, 在本工作中我们引入“级联能级”的概念, 通过在禁带中引入两个杂质态, 使价带顶的电子通过两个杂质态“级联激发”到导带底, 以降低受激跃迁所需要的能量, 增大跃迁概率.

为了增大电子受激跃迁概率, 两个杂质能级间应具有较低的能量差, 故杂质能级在禁带中必须是

深能级. 假设两个杂质能级距能带带边的距离分别是 a eV 和 b eV, 那么杂质能级之间的能量差可以表示为 $c = E_{\text{gap}} - a - b$, 其中 E_{gap} 为 SrTiO₃ 体材料的带隙. 从能量角度来看, c 值越小, 电子在杂质能级之间受激跃迁所需要的能量越小, 跃迁越容易进行. 为使 c 值较小, a, b 的值应该较大, 即杂质能级距带边的距离应该较大, 即杂质能级应为深能级. 如杂质能级是浅能级, 两个杂质能级都靠近能带带边, a, b 较小而 c 较大, 不利于电子在两个杂质能级之间受激跃迁.

根据半导体中的深能级理论, 杂质态由未成对电子的波函数形成. 当掺杂原子的最外层价电子与被取代原子的最外层价电子的性质相差较大时, 容易形成深的杂质能级. 因此, 我们选择 Bi 和 Cu 取代 SrTiO₃ 中的 Ti. Bi 是主族元素, 取代过渡金属 Ti 能够在禁带中形成深的杂质能级. Bi 掺杂对应于 N 型掺杂, 在导带底附近引入杂质态. Cu 与 Ti 虽然都是过渡金属, 但在周期表上的位置较远, Cu 取代 Ti 可形成深的杂质能级. Cu 掺杂对应 P 型掺杂, 在价带顶附近引入杂质态.

2. 模型与方法

计算采用基于密度泛函理论 (density functional

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607504) 和国家自然科学基金 (批准号: 50572052) 资助的课题.

[†] E-mail: rzhang@mail.sdu.edu.cn

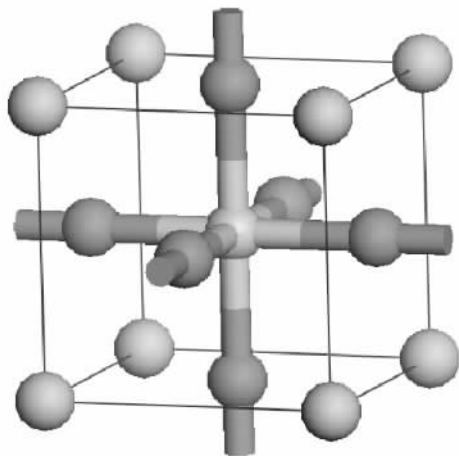


图1 SrTiO₃ 原胞立方相结构示意图 图中顶角为 Sr 原子 ,体心位置为 Ti 原子 ,面心位置为氧原子

theory , DFT) 平面波赝势方法的软件包 ESPRESSO^[12] , 采用 PBE^[13] 交换关联势和 Vanderbilt^[14]超软赝势 . Sr 的 4s ,4p ,4d ,5s ,5p ,Ti 的 3s ,3p ,4s ,3d ,O 的 2s ,2p ,Bi 的 6s ,6p ,5d ,5f ,Cu 的 3d ,4s ,4p 电子被作为价电子 . 布里渊区的 *k* 点取样采用 Monkhorst-Pack^[15](MP)方法 . 自洽求解的收敛精度为 10⁻⁷ Ry ,平面波截断动能为 30 Ry 以保证良好的收敛性 .

首先通过结构优化得到 SrTiO₃ 的原胞的晶格常数 如图 1 所示 . 晶格优化 MP 方法 *k* 点取 6×6×6 , 当 *xyz* 三个方向晶格应力均小于 0.5 kbar 时优化结束 . 得到 SrTiO₃ 的晶格常数为 3.928 Å ,接近于实验

晶格常数 3.88 Å ,也与其他采用 PBE 交换关联势计算得到的晶格常数值相近^[16] .

采用优化得到的晶格常数构造含有 8 个 SrTiO₃ 原胞的超晶胞 . 超晶胞中由 Cu 原子或 Bi 原子替换 Ti 原子以实现掺杂 ,计算所用的超晶胞及原子的掺杂位置如图 2 所示 . 结构优化中 MP 方法 *k* 点取 4×4×4 ,优化的过程中只优化原子位置 ,而不优化晶格常数 . 结构优化到每个原子的受力小于 0.025 eV/Å 为止 . 最后采用优化后的掺杂超晶胞计算体系的能带结构 .

3. 结果与讨论

3.1. 能带结构

图 3(a) 给出 SrTiO₃ 的能带结构图 ,图中价带顶位于 *R* 点 ,导带底位于 *Γ* 点 ,说明 SrTiO₃ 为间接带隙材料 . 带隙值为 1.8 eV ,与其他采用 PBE 交换势的计算结果相近^[17] . 计算的带隙值远低于实验测定的带隙值 3.3 eV^[11] ,其原因是 DFT 理论不能精确计算材料的激发态性质 ,也是 DFT 方法的缺陷之一 . 但是 ,在本文中只需考虑杂质能级与导带底、价带顶的相对位置 ,而 DFT 方法可以准确计算能级的相对位置 . 已报道对含有氧空位的 SrTiO₃ 体系的 DFT 计算中 ,得出氧空位杂质能级距导带底 0.5 eV^[18] ,与实验测得的 0.3 eV^[19] 的电离能符合得很好 . 这也说

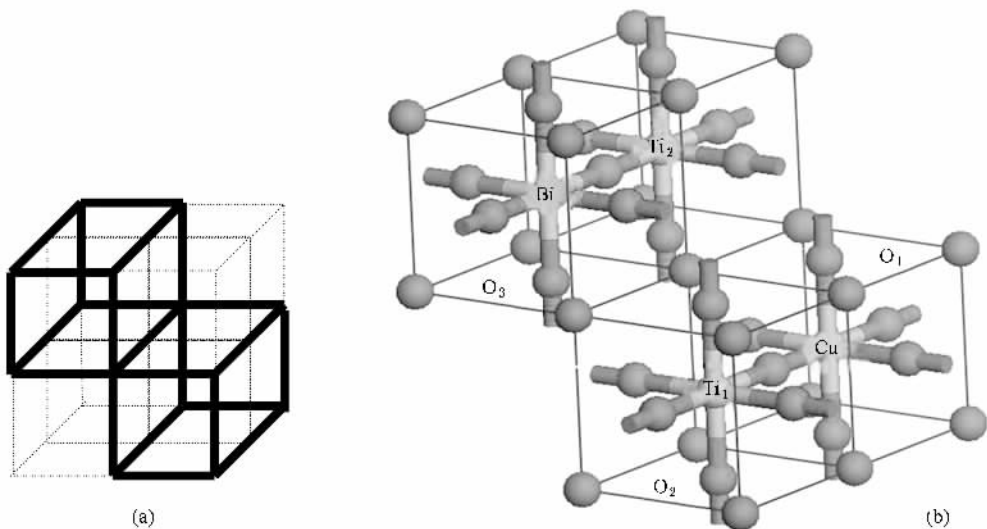


图2 计算所用的超晶胞示意图 (a)40 个原子的超晶胞 ,一个小立方体代表一个 SrTiO₃ 原胞 (b)Bi 和 Cu 共同掺杂的情况 . 将 Bi 或者 Cu 换为 Ti 原子即是模拟一种原子掺杂时的超晶胞 . (b)图显示的部分在 (a)图中用黑线标出 ,共同掺杂时的不等价原子位置也在 (b)图标出

明 DFT 方法计算的杂质能级与导带价带的相对位置与 SrTiO_3 实际能带中杂质能级与导带价带的相对

位置是一致的. 因此, 本文暂不考虑带隙的绝对值不准确的影响.

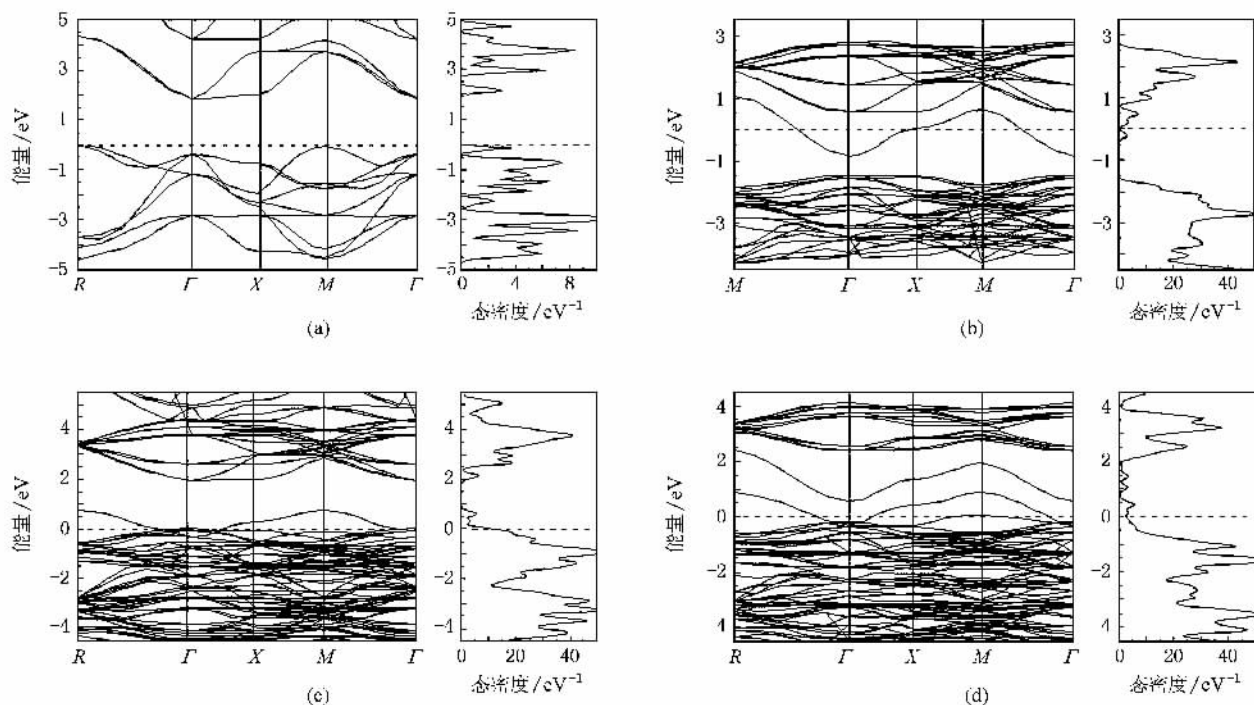


图3 未掺杂和掺杂 SrTiO_3 体系的能带结构图和态密度图. 图中虚线为费米能级. (a) 未掺杂的 SrTiO_3 (b) Bi 掺杂 SrTiO_3 (c) Cu 掺杂 SrTiO_3 (d) Bi 和 Cu 共同掺杂 SrTiO_3

图 3(b) 给出 Bi 掺杂 SrTiO_3 的能带结构图, Bi 掺杂在禁带中引入杂质能级, 该杂质能级距导带较近. 在杂质态下限到 Fermi 能级的范围内 (约 1 eV 的范围) 对总态密度积分结果等于 1, 对应于 Bi 原子的一个多余价电子. 这说明在 0 K 下, 多余价电子填满杂质能级. 与未掺杂 SrTiO_3 的能带图相比, 掺杂原子的引入导致了导带能级劈裂, 但是导带底附近能带的色散关系仍然维持. 这说明, 掺杂能级的引入对导带底导电性质影响不大, 而且导带底仍在 Γ 点. 但是掺杂能级的引入使价带顶由 R 点移到 Γ 点, 即掺杂后 SrTiO_3 由间接带隙变为直接带隙. 因此, 掺杂体系中电子在价带与导带之间本征激发时, 不再需要声子提供额外的动量.

Cu 掺杂的结果与 Bi 掺杂相似, 也在禁带中引入杂质能级, 而且掺杂后的体系也变为直接带隙, 如图 3(c) 所示. 与 Bi 掺杂不同, Cu 引入的杂质能级的位置靠近价带, 而且与价带有小范围交叠. 这是因为 Cu 和 Ti 的最外层价电子都是 3d 电子, 所以 Cu 掺杂不利于形成深能级, 与 Bi 掺杂体系相比杂质能级较浅.

由图 3(d) 可以看出, Bi 和 Cu 共同掺杂时, 在禁带中 Bi 和 Cu 分别引入杂质能级, 两个杂质能级形成“级联能级”. 电子通过“级联能级”受激跃迁由三个过程组成: 1) 电子从价带顶向 Cu 引入的杂质能级受激跃迁; 2) 电子从 Cu 引入的杂质能级向 Bi 引入的杂质能级受激跃迁; 3) 电子从 Bi 引入的杂质能级向导带底受激跃迁. 其中 1) 和 3) 的跃迁概率都可以足够大, 因为价带和导带的电子都处于扩展态. 因此, 只需要分析 2) 过程的跃迁概率. 根据受激跃迁理论, 跃迁矩阵元的大小取决于能带波函数的交叠大小. 两个杂质能级的波函数交叠大小决定了电子在两个杂质能级间的受激跃迁概率. 下面将分析能带结构图和投影态密度图, 以确定杂质能级波函数的交叠程度.

分析能带结构图可以得出, Bi 和 Cu 共同掺杂时杂质能级的色散宽度与单独掺杂时不同: Bi 杂质能级的色散宽度由 1.8 eV 减小为 1.4 eV, 而 Cu 杂质能级的色散宽度由 1.2 eV 增大为 1.5 eV. 这说明两种掺杂原子之间有相互作用. 也就是说, 两种掺杂原子引入的杂质能级的波函数有交叠. 为进一步验证以上说法, 我们给出 Bi 和 Cu 共同掺杂体系的投

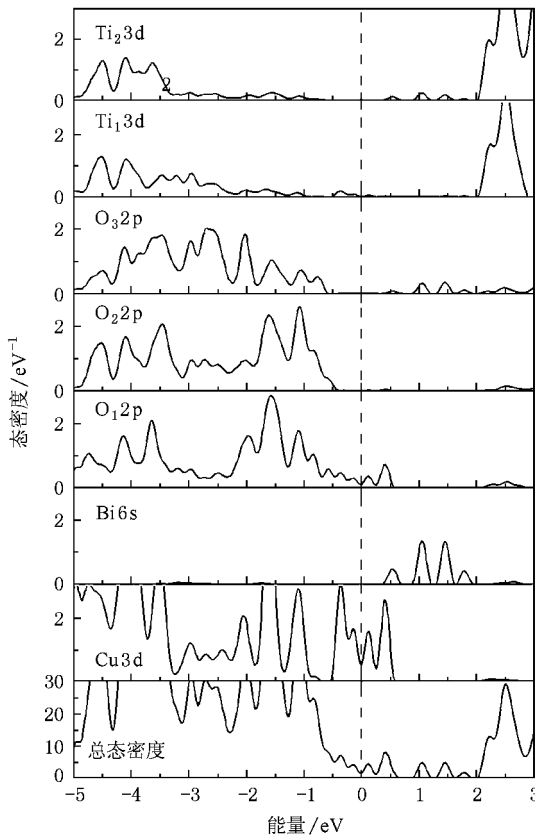


图 4 Bi 和 Cu 共同掺杂 SrTiO_3 体系的投影态密度图 图中虚线代表费米能级,为了便于比较不同原子对总的态密度的贡献,所有的投影态密度采用了相同的纵坐标标度(0—3 eV^{-1}),而总态密度的纵坐标标度是投影态密度的 10 倍(0—30 eV^{-1})

影态密度图 如图 4 所示.投影态密度图中各个不等价原子的位置由图 2 标出.从总态密度图上可以看出,禁带中有两个杂质态,分别在导带底和价带顶附近.分析投影态密度可知,导带底附近的杂质态主要由 Bi 的 6s 态, O_3 的 2p 态和 Ti_2 的 3d 态组成,说明 Bi 掺杂引入的多余价电子在晶格中弱定域化,多余价电子的波函数扩展到了次近邻的 Ti 原子.而价带顶附近的杂质态主要由 Cu 的 3d 态, O_1 的 2p 态和 Bi 的 6s 态组成,说明 Bi 引入的杂质能级和 Cu 引入的杂质能级的波函数有交叠.这种交叠有利于电子在两个杂质能级之间受激跃迁.

3.2. 级联能级对跃迁概率的影响

这里采用一个简单的模型来解释级联能级对能带间电子受激跃迁概率的影响.该模型示意图如图 5 所示.与图 3(d)相对应, E_v 和 E_c 分别代表价带顶和导带底,杂质能级 1 对应于 Cu 掺杂引入的杂质能级,而杂质能级 2 对应 Bi 掺杂引入的杂质能级.我

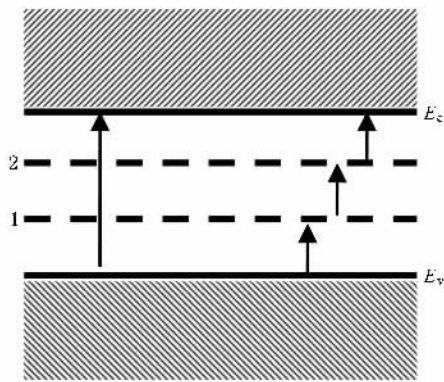


图 5 级联能级示意图 E_v 和 E_c 分别代表价带顶和导带底,1 和 2 是两个杂质能级

们定义了两类激发过程:第一类是 $E_v \rightarrow E_c$,如图 5 左边箭头所示,电子从价带顶直接激发到导带底,第二类是 $E_v \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow E_c$,如图 5 右边三个小箭头所示,电子先从价带顶激发到杂质能级 1,然后激发到杂质能级 2,最后激发到导带底.我们首先分析受激跃迁的机制,以比较有限温度下第一类和第二类受激跃迁的跃迁概率.

有限温度下 SrTiO_3 晶体中的电子在能带间受激跃迁是无辐射跃迁.无辐射跃迁是一种晶格振动参与的跃迁.在此过程中,电子在不同能级之间跃迁所需要的能量由声子补偿,即不需要吸收或发射光子.我们采用无辐射跃迁理论来说明电子跃迁的概率.由跃迁的能隙定律,能带间的跃迁概率近似地随能隙增加而指数式的减少^[20]

$$W_{nr} \propto \exp(-\Delta E), \tag{1}$$

其中 ΔE 是两条能带间的带隙宽度.由(1)式,第二类受激跃迁的概率应该与第一类相同,因为第二类

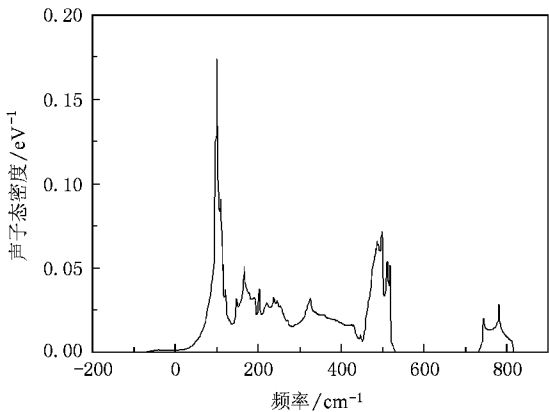


图 6 SrTiO_3 的声子态密度与晶格振动频率的关系 横坐标为振模的频率,纵坐标为给定振模频率下的声子态密度

受激跃迁中电子由价带最终激发到导带上的概率由三次级联激发的概率相乘得出,概率相乘相当于指数项上的带隙相加.但是,受激跃迁概率也与提供能量的声子数的多少有关.电子在进行第二类受激跃迁时,由于是级联激发,能带之间的能量差较小,由低频声子提供能量,而第一类跃迁时,由于导带和价带间能量差较大,只能由超高频声子提供能量.晶体中低频声子的数目远多于超高频声子.为验证这一观点,我们计算了 SrTiO_3 的声子态密度.

图 6 给出 SrTiO_3 的声子态密度与晶格振动频率的关系.计算采用 ESPRESSO^[12] 软件包中集成的密度泛函微扰理论,选取优化晶格常数之后的 SrTiO_3 原胞,布里渊区的 q 格点为 $4 \times 4 \times 4$,以保证声子态密度图的准确性.给定频率的平均声子数可以由声子态密度和每个振子激发的声子数目得出.由普朗克分布律,一个频率为 ω 的振子平均激发的量子数为

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (2)$$

其中 \hbar , ω , k_B 和 T 分别为普朗克常数、声子频率、玻尔兹曼常数和温度.在温度 T 下的频率为 ω 的平均声子数由下式给出

$$n = n_g(\omega), \quad (3)$$

其中 $g(\omega)$ 为频率为 ω 的振动模式的声子态密度.结合图 6 和 (2) (3) 式可以看出低频声子的平均声子数远高于高频声子数.因此,第二类受激跃迁将比第一类更加容易进行,进而导致第二类受激跃迁的跃迁概率要远大于第一类.

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了 Bi 和 Cu 掺杂 SrTiO_3 体系的能带结构. Bi 掺杂在 SrTiO_3 的禁带中引入一条杂质能带,能带位置距导带底较近. Cu 掺杂与之类似,但杂质能带的位置在价带顶附近. Bi 和 Cu 的共同掺杂,可以引入两条杂质能带,而且两条杂质能带的波函数有一定交叠.价带顶的电子可以通过在两条杂质能带之间级联激发到导带底.这种受激跃迁的概率要远高于直接从价带顶受激跃迁到导带底的概率,原因是为这种跃迁提供能量的声子的数目较多.计算所得到的声子态密度的结果和分析也支持这一结论.

- [1] Frederikse H P R, Hosler W R 1967 *Phys. Rev.* **161** 822
- [2] Frederikse H P R, Thurber W R, Hosler W R 1964 *Phys. Rev.* **134** A442
- [3] Okuda T, Nakanishi K, Miyasaka S, Tokura Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 113104
- [4] Muta H, Kurosaki K, Yamanaka S 2004 *J. Alloy. Compd.* **368** 22
- [5] Hui S, Petric A 2002 *Mater. Res. Bull.* **37** 1215
- [6] Muta H, Kurosaki K, Yamanaka S 2003 *J. Alloy. Compd.* **350** 292
- [7] Ohta S, Nomura T, Ohta H, Hirano M, Hosono H, Koumoto K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 092108
- [8] Ohta S, Nomura T, Ohta H, Koumoto K 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 034106
- [9] Wang H H, Cui D F, Dai S Y, Lu H B, Zhou Y L, Chen Z H, Yang G Z 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4664
- [10] Cui D F, Wang H H, Dai S Y, Zhou Y L, Chen Z H, Yang G Z, Liu F Q, Gui R X, Qian H J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 187 (in Chinese) [崔大复、王焕华、戴守愚、周岳亮、陈正豪、杨国桢、刘凤琴、奎热西、钱海杰 2002 物理学报 **51** 187]
- [11] van Benthem K, Elsasser C, French R H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6156

- [12] Baroni A, D C S, de Gironcoli S, Giannozzi P, Cavazzoni C, Ballabio G, Scandolo S, Chiarotti G, Focher P, Pasquarello A, Laasonen K, Trave A, Car R, Marzari N, Kokalj A [http://www.pwscf.org]
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Anderbilt D V 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [15] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Wang Y X, Wang C L, Zhong W L, Zhao M L, Li J C, Xue X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、钟维烈、赵明磊、李吉超、薛旭艳 2004 物理学报 **53** 214]
- [17] Ricci D, Bano G, Pacchioni G, Illas F 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224105
- [18] Carrasco J, Illas F, Lopez N 2003 *Phys. Rev. B* **73** 064106
- [19] Moos R, Hardtl K H 1997 *Journal of American Ceramic Society* **80** 2549
- [20] Luo Z D, Huang Y D 2003 *Solid-state Laser Spectroscopy Materials Physics* (Fuzhou: Fujian Science and Technology Press) p129 (in Chinese) [罗遵度、黄艺东 2003 固体激光材料光谱物理学 (福州: 福建科学技术出版社) 第 129 页]

Theoretical analysis of cascade levels forming in SrTiO_3 *

Zhang Rui-Zhi[†] Wang Chun-Lei Li Ji-Chao Mei Liang-Mo

(*School of Physics ,Shandong University ,Jinan 250100 ,China*)

(Received 30 April 2008 ; revised manuscript received 25 February 2009)

Abstract

The possibility of forming cascading energy levels in SrTiO_3 by doping Bi and Cu as an example is analyzed by using the density-functional-theory based first principles calculations of the electronic structure. The results show that both Bi doping and Cu doping can introduce a defect level in the forbidden band ,and Co-doping of Bi and Cu can introduce two defect levels in the forbidden band. Electrons at the top of valence band can transit to the bottom of conduction band through a cascade transition process. Using the nonradiative transition model ,we point out that the probability of electronic transition from the valence band to the conduction band through a cascade transition is much higher than that of direct transition from the valence band to the conduction band. The cascade transitions can effectively increase the carrier concentration in the conduction band.

Keywords : cascade level , density functional theory , doping

PACC : 7155 , 7115

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB607504) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572052).

[†] E-mail : rzzhang@mail.sdu.edu.cn