

碳掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质^{*}

段满益 徐 明[†] 周海平 陈青云 胡志刚 董成军

(四川师范大学物理与电子工程学院 & 固体物理研究所低维结构物理实验室, 成都 610068)

(2008 年 1 月 26 日收到, 2008 年 3 月 20 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计算研究碳掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质. 计算结果表明: C 原子替代 O 原子和 C 原子替代 Zn 原子两种掺杂体系的电子结构存在明显差异, 这主要是由于 C 原子的电子分布及对周围原子的影响不同. 碳掺杂 ZnO 光学性质的变化集中在低能量区, 而高能量区的光学性质没有明显变化. 结合电子结构定性解释了光学性质的变化.

关键词: ZnO, 碳掺杂, 电子结构, 光学性质

PACC: 7115A, 7120H, 7280C, 7865J

1. 引 言

纤锌矿结构 ZnO 是一种宽禁带(室温下 3.37 eV)的 II-VI 族氧化物半导体, 具有低介电常数、大光电耦合系数、高化学稳定性、高的激子结合能(60 meV), 且具有优良的光学、电学及压电特性等. 因此, ZnO 在许多方面有潜在的应用价值, 如紫外探测器、发光二极管、半导体激光器、光电探测器、表面声波器件及太阳能电池等领域^[1]. 稀释磁性半导体(diluted magnetic semiconductors, DMSs)由于能够实现将半导体的电荷性和电子间的自旋特性集中于同一种物质中而具有特殊的磁、磁光、磁电等性质, 近年来引起了科研工作者的极大兴趣. 目前对稀释磁性半导体的研究主要集中于对 GaN, TiO₂, ZnO 基材料的研究, 且绝大部分是采用 3d 族过渡磁性金属掺杂 ZnO, 在理论和实验上都取得了一定的进展^[2-4]. 但对于过渡族磁性金属掺杂 ZnO 的实验研究, 目前还存在重复性较差和磁性机理起源尚存争议等问题^[5-9]. 因此, 部分研究者已开始尝试研究非金属元素及非金属元素掺杂 ZnO 的磁性情况以期取得磁性机理研究上的突破^[10-12]. 此外, 除了对 ZnO 基 DMSs 的磁性情况的研究之外, 其光学性质和磁光特性也受到人们的重视. 比如, Song 等人^[13]在 Zn_{0.96}Co_{0.4}O 样品中观测到稳定的铁磁性, 并

在光透射谱研究中发现 566, 612 和 657 nm 光吸收峰, Tay 等人^[14]也得到了相同的结论. 文献^[15]通过对过渡金属与氮共掺杂 ZnO 体系进行理论计算, 认为体系的光学性质主要受过渡金属影响, 氮只影响光学性质的强度. Mi 等人^[16]在 Mn 掺杂 ZnO 的研究中, 所有薄膜样品显铁磁性且居里温度高达 350 K, 并发现随着 Mn 的含量增加, 光学带隙逐渐增大.

碳体系显铁磁性已有许多相关的报道^[17-19], 最近, Pan 等人^[20]基于密度泛函理论预测碳(C)替代 O 位掺杂 ZnO 显铁磁性, 得到了 C 原子的平均磁矩为 $2.02\mu_B$, 而 C 的其他掺杂方式却为顺磁性, 并认为是空穴媒介作用而产生铁磁耦合. 同时, 他们还采用脉冲激光沉积方法制备 C 掺杂 ZnO 薄膜, 结果证实了 C 掺杂 ZnO 薄膜显室温铁磁性. 他们的研究开辟了非金属元素掺杂 ZnO 基稀磁性半导体研究的新方向. 本工作主要采用基于密度泛函理论的第一性原理进一步研究 C 掺杂六角纤锌矿型 ZnO 的电子结构和光学性质, 并着重比较 C 替代 O 位掺杂和 C 替代 Zn 位掺杂两种情况的异同, 以期能为实验工作提供相应的理论参考.

2. 模型构建和计算方法

2.1. 模型构建

ZnO 在常温常压为六角纤锌矿结构, 空间群为

^{*} 四川省教育厅青年基金(批准号: 2006B033)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn

$P63mc$ 晶格常数 $a = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 内坐标 $u = 0.345^{[21]}$. 在 c 轴方向上 Zn 的六角密堆积和 O 的六角紧密堆积反向嵌套, 且 Zn 原子位于 4 个相邻 O 原子形成的四面体间隙中, 即形成一个 ZnO_4 四面体, O 原子排列情况与 Zn 相似. 计算采用的原始体系是 $2 \times 2 \times 2$ 超原胞, 共包括 16 个 Zn 原子和 16 个 O 原子(如图 1 所示). 而 C 原子掺杂体系就是在原始超晶胞中用一个 C 原子替代 ZnO 超原胞中的 O_{24} 原子和 Zn_9 原子, 掺杂浓度均为 6.25%.

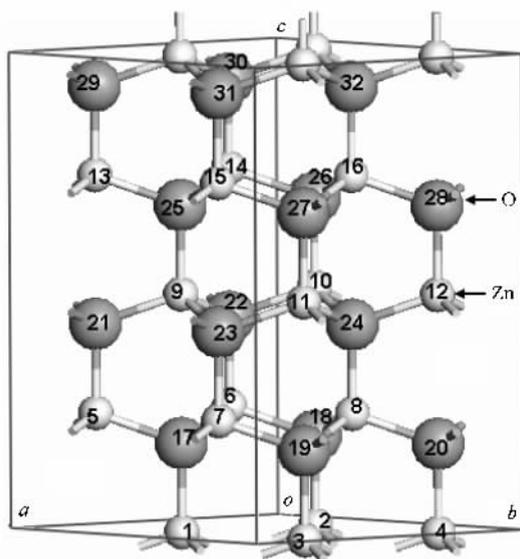


图 1 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 超晶胞(大灰球代表 O 原子, 小白球代表 Zn 原子)

2.2. 计算方法

所有计算工作都是在 Material Studio 4.1 软件包中的 Castep 总能计算程序下完成的, Castep 是一个基于密度泛函理论结合平面波赝势方法的从头量子力学计算程序. 计算中, 采用周期性边界条件, 用广义梯度近似(GGA)的 PBE 来处理电子间的交换关联能, 而电子波函数则通过平面波基组扩展, 并且采用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用势. 选取 $\text{O-}2s^2 2p^4$, $\text{Zn-}3d^{10} 4s^2$, $\text{C-}2s^2 2p^2$ 组态电子作为价电子, 其他轨道电子视为芯电子来进行计算.

首先采用 ZnO 的实验值晶格参数进行建模, 再对晶胞进行结构优化, 得到新的平衡晶格常数, 最后进行单点能和所有性质计算. 而掺杂则是在纯 ZnO 优化后的基础上替换掺杂, 再优化, 最后计算. 基本参数设置为: 平面波截止能 $E_{\text{cut}} = 340 \text{ eV}$, 总能量和

电荷密度在对 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案时选择 k 网格点为 $4 \times 4 \times 2$, 快速傅里叶变换(FFT)网格取 $(36 \times 36 \times 60)$, 自洽收敛精度设为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 原子间的相互作用力收敛标准为 0.3 eV/nm , 原子的最大位移收敛标准为 0.0001 nm , 晶体内应力收敛标准为 0.05 GPa . 尽管采用周期性边界条件和赝势处理以及较高精度的自洽收敛标准, 由于密度泛函理论属于基态理论, 对多粒子体系存在带隙的理论计算值与实验值相差较大. 这虽然影响着电子态的能级分布以及电子带间跃迁的能量大小, 但并不影响对电子结构和光学性质的定性分析和比较.

3. 结果与讨论

3.1. 电子结构

3.1.1. 纯 ZnO 的电子结构

为了便于比较掺杂后电子结构的变化, 首先计算纯净 ZnO 的电子结构. 图 2 为纯净 ZnO 超晶胞中 O 原子的分态密度和 C 原子的分态密度, 横坐标原点选取在费米能级(图中的竖直虚线位置). 从图中可以看出, 整个体系的态密度可分为三个部分, 导带部分 1 主要是来自 Zn-4s 和 O-2p 电子态贡献; 价带分为 2, 3 两个区域, 其中价带 2 又可分为以 O-2p 为主的上价带($-3.0 \sim 0 \text{ eV}$)和以 Zn-3d 为主的下价带($-6.0 \sim -3.0 \text{ eV}$), 因此可以看出 ZnO 为离子性较强而共价性相对较弱的金属氧化物半导体材料; 而价带 3 ($-17.7 \sim -16.4 \text{ eV}$) 则是 O-2s 占据, 该处电子局域性很强. 同样, 从 O 原子的外部电子排布 $1s^2 2s^2 2p^4$ 可知, O-2s 属深能级内层电子, 所以与其

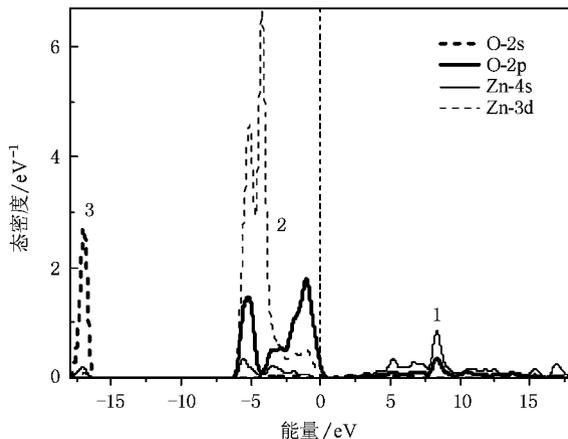


图 2 纯 ZnO 中 O, Zn 原子的分态密度

他原子及其他区域的电子间的相互作用较弱,对材料性质的影响也很小.

3.1.2. C 替代 O 位掺杂 ZnO 的电子结构

图 3 是计算得到的 C 替代 O 位掺杂 ZnO 体系的态密度.其中,图 3(a)为体系的总态密度.显然,费米能级移入价带顶,同时也在费米能级以上产生少量的空穴能级,这与 C 替代 O 位属 p 型掺杂相吻合.同样, Tan 等人^[22]采用金属有机化学汽相淀积(MOCVD)制备了 C 掺杂 ZnO 薄膜,在氮气退火条件下也得到 p 型导电.这些变化将对体系的性质产生重要影响.此外,对比纯净 ZnO 体系的态密度图,我们可以发现在费米能级附近和 -10 eV 处均出现少量电子占据.为了更详细地分析电子结构,可以对体系中各原子的分态密度进行研究.图 3(b)给出了 C 原子的分态密度.图 3(c)为 C 最近邻 Zn 原子的分态密度.从图中我们可以清楚地看出, -10 eV 处主要是 C-2s 贡献及少量的 Zn-4s 电子占据,表明 C 原子的 s 轨道与 Zn 原子的 s 轨道之间有着强烈的耦合相互作用,但由于 -10 eV 处的电子局域性较强且与其他价带相距较远,故与其他区域的电子间相互作用较弱.费米能级附近则主要是 C-2p 电子占据,也存在着少量的 Zn-4s 和 Zn-3d 电子占据.同样表明 C 的 p 轨道与 Zn 的 s 轨道和 d 轨道存在着强烈的耦

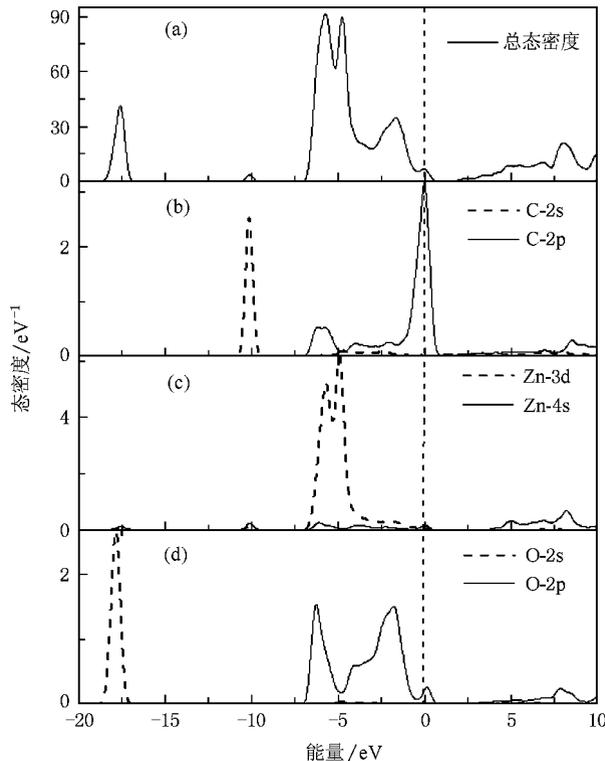


图 3 C 替代 O 位掺杂的态密度

合相互作用.我们还计算了与 C 原子最近邻 O_{27} 原子的分态密度.对比纯 ZnO 中 O 原子态密度发现,受 C 原子影响,该 O 原子的 2p 电子在价带顶出现非占据态,而其 2s 电子保持不变.因此, O 位掺杂的电子态密度的变化则主要是由 C 原子介入并使得与 C 相邻原子的电子结构发生部分变化所致.

3.1.3. C 替代 Zn 位掺杂 ZnO 的电子结构

图 4 为 C 替代 Zn 位掺杂 ZnO 体系的态密度.对比 O 位掺杂的情况有着较大不同,费米能级移入导带,且费米能级处的电子占据明显减少,但在 -23 eV 处有着微弱的电子态分布.通过分析各原子的分态密度可知: C-2s 电子除了在 -10 eV 附近有小峰外,在 -23 eV 处及主价带区都有分布,而 C-2p 电子却在导带出现很高的态密度峰.我们同时计算了与 C 相邻的 O 原子(见图 1)的态密度,发现位于 C 正上方的 O_{25} 在 C 的能级分布上都有相应的电子分布,预示着 O_{25} 与 C 有着强烈的耦合相互作用.而其他与 C 相邻的 O_{21} , O_{22} , O_{23} 与 C 耦合作用极小,这三个原子的态密度分布与纯 ZnO 中 O 原子态密度分布几乎一致,只是在费米面附近有少量占据.我们认为其主要原因是在通过对超晶胞进行完全弛豫优化时, C 原子与 O_{25} 在 c 轴上相互靠近明显,共价相互作用增强.这种因掺杂引起的结构发生轻微变化

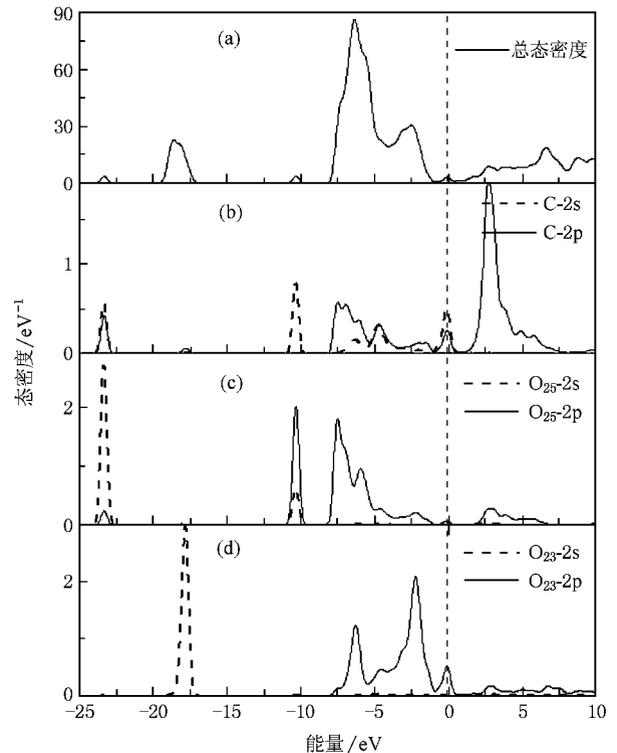


图 4 C 替代 Zn 位掺杂的态密度

在相应的实验中也有报道,其中 Wang 等人^[23]也曾报道了用 XRD 检测 C 掺杂 ZnO 样品时发现其仍为纤锌矿结构,但散射角略大于 ZnO 的标准散射角.电子态分布的不同使得各掺杂体系的光学性质存在一定的差异.

3.2. 光学性质

在线性响应范围内,固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常量 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述.而晶体中声子和电子间的相互作用可以用电子基态波函数中包含的含时微扰项来表示,声子电场扰动引起了电子波函数在占据态与非占据态间的转变,所以激子对光谱产生的结果与价带和导带的状态密度之间的关系便可以通过选择合适的加权性矩阵元素来实现.即可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$,

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{\mathbf{v},\mathbf{c}} \int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{K} \frac{2}{2\pi} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega], \quad (1)$$

式中 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, $\hbar = h/2\pi$, $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}), E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级.而介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 则可以利用 Kramers-Kronig 色散关系求出.所有其他的

光学性质便可以由 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导出,如反射率 $R(\omega)$,吸收系数 $I(\omega)$.而且从某种意义上说,复介电响应函数 $\epsilon(\omega)$ 比宏观光学常数更能表征材料的物理特性,更易于与物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来.接下来我们将从电子结构来分析光学性质.

在纯 ZnO 的光学性质计算中,出于对密度泛函理论计算带隙偏小考虑,我们尝试用剪刀算符进行修正,得到的结果与 Freeout 等人^[24]的实验结果非常吻合.但由于 C 掺杂 ZnO 除了 Tan 等人^[22]报道过光致发光以外,尚无其他光学性质的相关报道,所以文中的光学性质并未进行任何修正,只能通过与纯 ZnO 的光学性质进行比较和预测.图 5 是计算所得各体系的光学性质,其中纯 ZnO 的计算结果跟 Sun 等人^[25]的计算结果相一致.图 5(a) 是介电函数的虚部,纯 ZnO 出现 3 个主介电峰,1.7 eV 处的峰主要是由 O-2p 到 Zn-4s 轨道间电子跃迁的作用,6.4 eV 处峰则主要来自于 Zn-3d 与 O-2p 轨道间电子跃迁的贡献,而 10.0 eV 处的峰是 Zn-3d 与 O-2s 轨道间的电子跃迁.对比发现,0 位掺杂体系的介电函数虚部在高能端 ($E > 3.0$ eV) 与纯 ZnO 的完全一致,只是在低能端的 0.45 eV 处出现一个高而尖的介电峰.结合它们的电子结构,我们认为这些变化是 C 掺杂后在费米能级附近引入杂质能级所致, C-2p 在费米能级附近有着高占据,即 C-2p 占据态向 Zn-4s 轨道

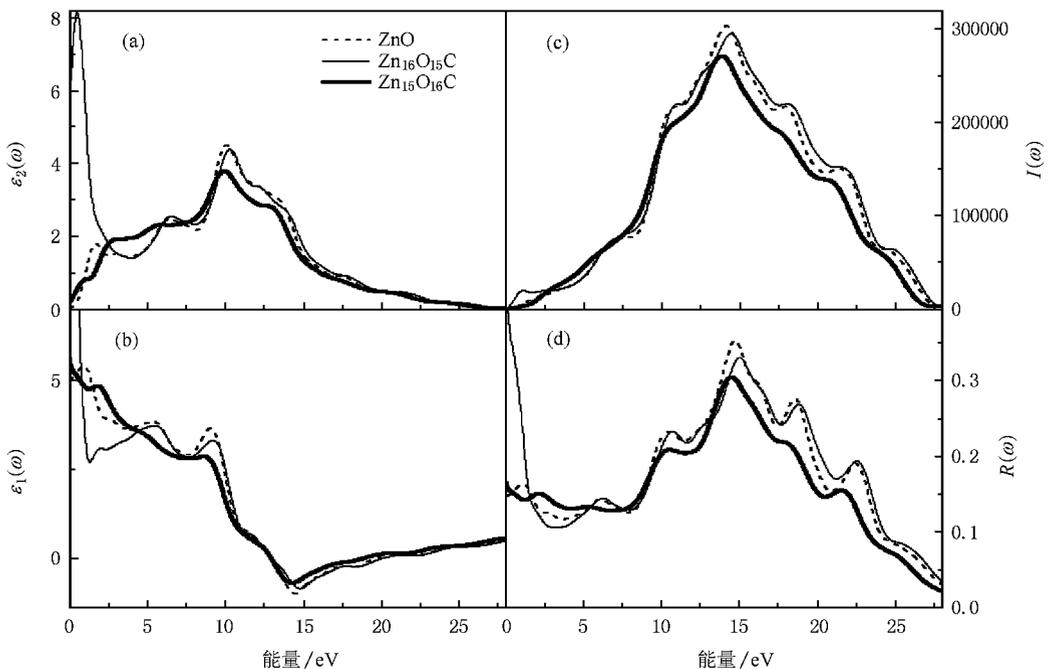


图 5 纯 ZnO, C 替代 O 位掺杂和 C 替代 Zn 位掺杂 ZnO 的介电函数虚部 (a), 实部 (b), 吸收谱 (c), 反射谱 (d)

跃迁. Zn 位掺杂并没像 O 位掺杂出现新的介电峰, 说明 C-2p 电子费米能级附近电子态向导带跃迁概率很小. 而峰位和强度却有轻微变化, 这是因为 C 原子取代了 Zn 原子后, C-2p 电子费米能级附近占据很少, 在导带出现很大的非占据态密度, 使得导带上的态密度分布情况发生变化, 从而使电子跃迁能级有所改变. 图 5(b) 是介电函数的实部, 变化情况与虚部相似, 主要集中在低能量区. $\epsilon_1(\omega)$ 在频率为 0 的极限情况对应的是材料的静态介电常数 ϵ_0 . 对比发现, Zn 位掺杂体系与纯 ZnO 的 ϵ_0 基本一致, 而 O 位掺杂的 ϵ_0 则明显高于纯 ZnO.

C 掺杂 ZnO 的吸收光谱如图 5(c) 所示, 可以看到变化最明显的是光吸收边. 纯 ZnO 的光吸收边约为 0.9 eV, 对应着计算的带隙, 即价带顶电子跃迁到导带底的能量, 同样也表征 ZnO 为直接带隙半导体. 而 O 位掺杂体系的光吸收边发生较大红移, 这是 C 的杂质能级吸收跃迁所致. Zn 位掺杂体系的光吸收边却出现了微小的蓝移, 即掺杂半导体中的 B-M 效应^[26]. 另外, 导带电子态向低能方向移动也导致 Zn 位掺杂体系的主吸收峰发生红移. 图 5(d) 是

反射谱, 共出现了 7 个反射峰, 变化趋势与吸收谱一致. 而 Tan 等人^[22]在 C 掺杂 ZnO 的光致发光的报道中并未观测到新的发光中心, 相应地表明 C 掺杂 ZnO 对发光性质的影响极小. 总之, O 位掺杂 ZnO 仅影响体系低能区 ($E < 3$ eV) 的光学性质, 高能区与纯 ZnO 基本上一致, Zn 位掺杂 ZnO 则只使得高能区域光学峰位发生轻微红移, 这些变化都是由于掺杂后电子结构变化的原因.

4. 结 论

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, 计算 C 的两种不同情况掺杂 ZnO 体系的电子结构和光学性质. 计算结果表明: O 位掺杂与纯 ZnO 在高能量区的光学性质相一致, 低能量区有着明显的变化, 分析认为光学性质的变化主要是由于 C 掺杂在费米能级处产生杂质能级所致. 而 C 替代 Zn 位掺杂后导致 C-2p 态电子在导带上有大的非占据态密度, 导致导带能级分布改变进而引起光学性质的变化.

- [1] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, Jones R L, Litton C W, Cantwell G, Harsch W C 1998 *Solid State Commun.* **105** 399
- [2] Gopal P, Spaldin N A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094418
- [3] Chien C H, Chiou S H, Guo G Y, Yao Y D 2004 *J. Magn. Mater.* **282** 275
- [4] Mandal S K., Das A K, Nath T K, Karmakar D, Satpati B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104315
- [5] Diel T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [6] Qiu D J, Feng C M, Feng A M, Wu H Z 2008 *Chin. Phys. B* **17** 690
- [7] Sato K, Katayama-Yoshida H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 555
- [8] Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M, Ando K A, Saito H, Sekiguchi T, Yoo Y Z, Murakami M, Matsumoto Y, Hasegawa T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3824
- [9] 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]
- [10] Min S P, Min B I 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224436
- [11] Huang LM, Rosa A L, Ahuja R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 075206
- [12] Buchholz D B, Chang R P H, Song J H, Ketterson J B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082504
- [13] Song C, Liu X J, Geng K W, Zeng F, Pan F, He B, Wei S Q 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 103903
- [14] Tay M, Wua Y, Han G C, Chong T C, Zheng Y K, Wang S J, Chen Y B, Pan X Q 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 063910
- [15] 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]
- [16] Mi W B, Bai H L, Liu H, Sun C Q 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 023904
- [17] Ohldag H, Tyliczszak T, Hoehne R, Spemann D, Esquinazi P, Ungureanu M, Butz T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 187204
- [18] Esquinazi P, Spemann D, Hoehne R, Setzer A, Han K H, Butz T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 227201
- [19] Talapatra S, Ganesan P G, Kim T, Vajtai R, Huang M, Shima M, Ramanath G, Srivastava D, Deevi S C, Ajayan P M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 097201
- [20] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H, Yin J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 12720
- [21] Karzel H, Potzel W, Köfferlein M, Schiessl W, Steiner M, U Hiller, Kalvius G M, Mitchell D W, Das T P, Blaha P, Schwarz K, Pasternak M P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11425
- [22] Tan S T, Sun X W, Yu Z G, Wu P, Lo G Q, Kwong D L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 072101
- [23] Wang Z J, Li S C, Lu Y M, Zhao D X, Liu J Y, Wang L Y, Zhang J B, Gao Y W, Wang Z H 2005 *Proc. SPIE* **6029** 60290

- [24] Freecout J L 1973 *Phys. Rev.* B **7** 3810 (Beijing Science Press) p140 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质(北京 科学出版社)第 140 页]
- [25] Sun J ,Wang H T ,He J L ,Tian Y J 2005 *Phys. Rev.* B **71** 125132
- [26] Shen X C 2002 *Semiconductor Spectroscopy and Optical Properties*

Electronic structure and optical properties of ZnO doped with carbon^{*}

Duan Man-Yi Xu Ming[†] Zhou Hai-Ping Chen Qing-Yun Hu Zhi-Gang Dong Cheng-Jun

(*Laboratory for Low-dimensional Structure Physics , Institute of Solid State Physics & School of Physics and Electronic Engineering , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China*)

(Received 26 January 2008 ; revised manuscript received 20 March 2008)

Abstract

Electronic structure and optical properties of ZnO doped with carbon have been investigated by using density functional theory based on first-principles ultrasoft pseudopotential method. The calculated results show that there is a significant difference in electronic structures between the cases of C substituting O and C substituting Zn in ZnO ,which is caused by both the electronic structure of C atom and its interaction with the neighboring atoms. We also find that the optical properties are charged in the low-energy region after doping , while in the high-energy region the optical properties are almost not influenced by doping with C. The changes of optical properties are qualitatively explained in connection with the calculated electronic structure.

Keywords : ZnO , carbon-doped ZnO , electronic structure , optical properties

PACC : 7115A , 7120H , 7280C , 7865J

^{*} Project supported by the Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department ,China(Grant No. 2006B033).

[†] Corresponding author. E-mail : hsuming_2001@yahoo.com.cn