

第一性原理研究 In, N 共掺杂 SnO₂ 材料的光电性质*

逯瑶 王培吉[†] 张昌文 蒋雷 张国莲 宋朋

(济南大学理学院, 济南 250022)

(2010年8月3日收到; 2010年9月16日收到修改稿)

采用全电势线性缀加平面波(FP-LAPW)的方法, 基于密度泛函理论第一性原理结合广义梯度近似(GGA), 运用Wien2k软件计算了In, N两种元素共掺杂SnO₂材料的电子态密度和光学性质. 研究表明, 共掺杂结构在自旋向下和向上两方向上都出现细的局域能级, 两者态密度分布不对称; 带隙内自旋向下方向上产生局域能级, 共掺杂化合物表现出半金属性; 能带结构显示两种共掺杂化合物仍为直接禁带半导体, 价带顶随着N浓度的增加发生向低能方向移动, 带隙明显增宽; 共掺下的介电函数虚部主介电峰只在8.58 eV存在, 且主峰位置发生右移, 峰值强度显著增大; 实部谱中, 不同N浓度的两种共掺结构其静介电常数也明显增大, N的2p态与In的5s态之间发生强烈的相互作用; 共掺下吸收谱中的吸收峰数目减少, 吸收光波段范围增宽.

关键词: 电子结构, 态密度, 能带结构, 光学性质

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

1. 引言

透明导电氧化物 SnO₂ 是一种空间群为 $P4_2/mnm$ 的宽禁带半导体材料, 实验带宽 3.6 eV, 具有高达 130 meV 的激子束缚能^[1,2]. SnO₂ 天然呈现 n 型导电性, 所以 n 型掺杂较易实现, 而要得到 p 型导电材料较困难、稳定性不理想, 因而制约了其光电方面的应用. 在现有的受主掺杂中, N 与 O 的离子半径最为接近, 使得 N 易于替代 O 位成为最适合的掺杂元素, 但由于 N 的掺杂活性差、成键困难, 且 N 与 N 之间的排斥作用较强, 导致无法实现较高浓度的掺杂. 共掺杂理论首先由 Yamamoto 等^[3,4] 在研究宽禁带“单极性”半导体材料时提出, 理论预测通过与 III 族元素共掺杂可进一步提高 N 的固溶度. 杜娟等^[5] 对 III 族元素替代或间隙位掺杂的形成能分析时, 发现 Al, Ga, In 的电离能依次降低, 即 III 族元素 In 在 SnO₂ 晶体中掺杂形成的受主能级最浅, 所以相同的掺杂浓度下, In 可提供最大的空穴浓度.

到现在为止, 对于 SnO₂ 晶体进行共掺杂的理论

计算和分析报道较少. 由于 SnO₂ 和 ZnO 晶体材料性质类似, 实验上已有人通过 In-N 共掺杂的方法实现了 p 型 ZnO 半导体, 具有较强的稳定性^[6-9]; 理论上通过第一性原理对 Ga-N, In-N 共掺杂实现 p 型 ZnO 进行了研究, 发现共掺杂下具有更稳定的结构, 共掺杂的受主能级变宽, 有效地提高了载流子的浓度^[10,11], 而第一性原理在材料的光电性能计算方面均取得了较好的结果, 赵龙等^[12-15] 利用第一性原理计算了 ZnO 材料的能带结构、态密度和其光学性能. 前面工作中, 我们分别研究了本征态下的 SnO₂、III 族金属元素 Al 和非金属元素 N 单掺杂 SnO₂ 时的性质^[16-18], 本文选择 In 和 N 作为共掺杂元素, 对共掺杂下 SnO₂ 的电子结构及光学性质展开研究, 并与 III 族单掺杂和 N 单掺杂的光电特性进行比较.

2. 理论模型和计算方法

本文从第一性原理出发采用广义梯度近似, 运用在 Linux 系统中运行的 Wien2k 软件, 计算 In, N 共掺下 SnO₂ 的态密度和光学参数. SnO₂ 原胞中包

* 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)、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

含 2 个 Sn 原子和 4 个 O 原子,我们构建 $2 \times 2 \times 2$ 的 SnO_2 超晶胞结构中分别用 In 和 N 替代 Sn 和 O,进行两种情况下 In 和 N 的共掺:1) 用一个 In 原子和一个 N 原子分别替代一个 Sn 原子和一个 O 原子,即 In-N 掺杂结构;2) 用一个 In 原子和两个 N 原子对应替代一个 Sn 和两个 O 原子,即 In-2N 掺杂结

构,如图 1 所示,两种掺杂结构中 In 原子均替代体心位置处的 Sn 原子,占据体心位置不变. 对于 In-N 掺杂结构,N 原子占据与 In 最邻近的 O 位置;而对 In-2N 掺杂结构,一个 N 原子占据与 In 原子的最近邻的 O 原子的位置,另外一个 N 原子占据与 In 次邻近的 O 的位置.

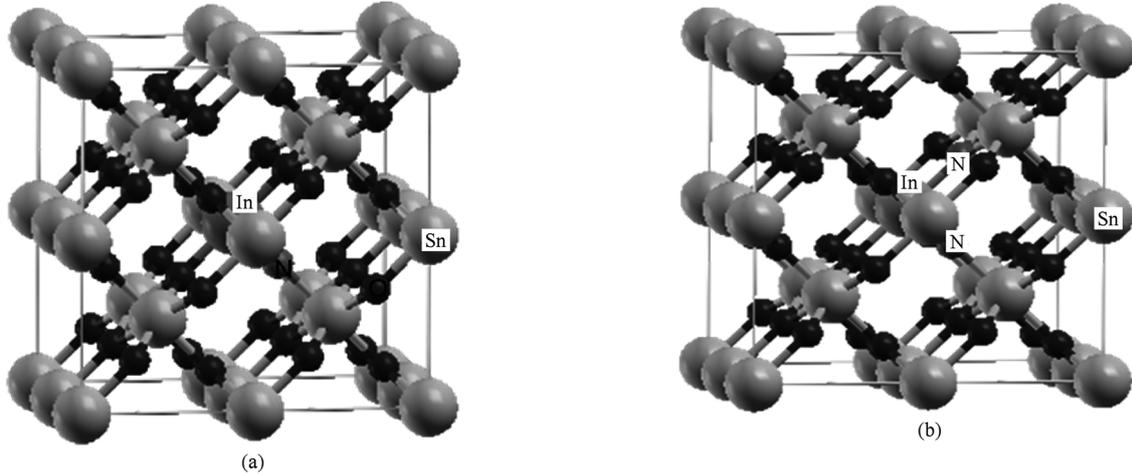


图 1 掺杂 $2 \times 2 \times 2 \text{SnO}_2$ 超晶胞结构 (a) In-N 掺杂;(b) In-2N 掺杂

两种情况下 In 的掺杂浓度为 6.25%,N 的掺杂浓度分别为 3.125% 和 6.25%. 取实验晶格常数: $a = b = 0.4737 \text{ nm}$, $c = 0.3186 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[19-21],将原胞分成以原子为中心的半径不相交的 muffin-tin 球形区和球间区域,球内波函数取球对称势,球外区域取常数势,并取 Sn, O, In, N 的球半径分别取 2.0, 1.8, 2.0, 1.8 a. u.,芯态和价态的截断能量为 -7.0 Ry ,且自旋极化计算中,自洽运算收敛标准设为 0.0001 Ry ,K 点数取 100.

3. 计算结果与讨论

3.1. 电子结构

3.1.1. 态密度

图 2 给出 SnO_2 本征态、 SnO_2 进行 III 族元素 In 单掺杂、非金属元素 N 单掺杂、In-N 和 In-2N 两种共掺杂结构下的电子总态密度. 取 Fermi 能级为能量零点,同本征态及 In, N 的单掺杂结构比较,各种结构下的总态密度差异主要表现在:本征态中 SnO_2 的总态密度价带部分可以分为两个区域:从 -8.2 eV 到 -5.6 eV 的下价带区域,从 -5.6 eV 到价带顶的上价带区域. 其中 SnO_2 下价带主要来自于 Sn-5s

态,而上价带主要由 O-2p 态贡献形成,少量的 Sn-5p 也参与作用.

对掺杂 SnO_2 ,在从 -11 eV 到 -12.5 eV 的能量范围内,In 替代 Sn 单掺的态密度在自旋向下和向上两方向上对称分布,N 替代 O 单掺结构只在向下方向上出现部分局域态,而两种共掺杂结构在两方向上都出现了细的局域能级,但向下和向上两个方向上的态密度分布不再对称,且 In-2N 结构比 In-N 结构出现的局域能级要多;在价带顶和导带底之间的带隙内,N 替代 O 单掺也出现向下方向的局域能级,表明 N 单掺杂 SnO_2 材料具有半金属的特性,而共掺杂结构同样在带隙内,自旋向下的方向上产生局域能级,表明此时形成的两种共掺化合物也都具有半金属的性质,不同的是 In-2N 掺杂自旋向下的方向上出现的局域态要明显多于 In-N 共掺时,具体原因将在对共掺结构的分态电子态密度进行分析得出;其他部分态密度在整体趋势上差异不大,Fermi 能级都进入到价带中,价带顶形成具有导电作用的空穴载流子.

图 3 给出了两种共掺结构下 In 的 5s, 5p 态,N 的 2s, 2p 态的各分态密度,对于 In-N 掺杂结构,N 的 2p 态与 O 的 2p 态共同提供价带顶和靠近 Fermi 能级附近的电子态,且带隙内的局域态由 N 的 2p

态电子构成,而下价带部分的形成则与掺入的 In 元素有关,In 5p 态与 Sn 5s 相互作用,产生耦合效应形成此部分能级,在价带较深位置从 -11 eV 到 -12 eV 内,N 2s 态成为该窄带部分的主要来源;导带上 In

与 N 共掺时 In 的作用要强于单独 In 掺杂时对导带的贡献,这是由于 In 与 N 共掺时 In 和 N 的最外层电子之间杂化形成电子共用对,电荷发生极化后相互作用增强,从而使得 In 5p 态对导带作用增强.

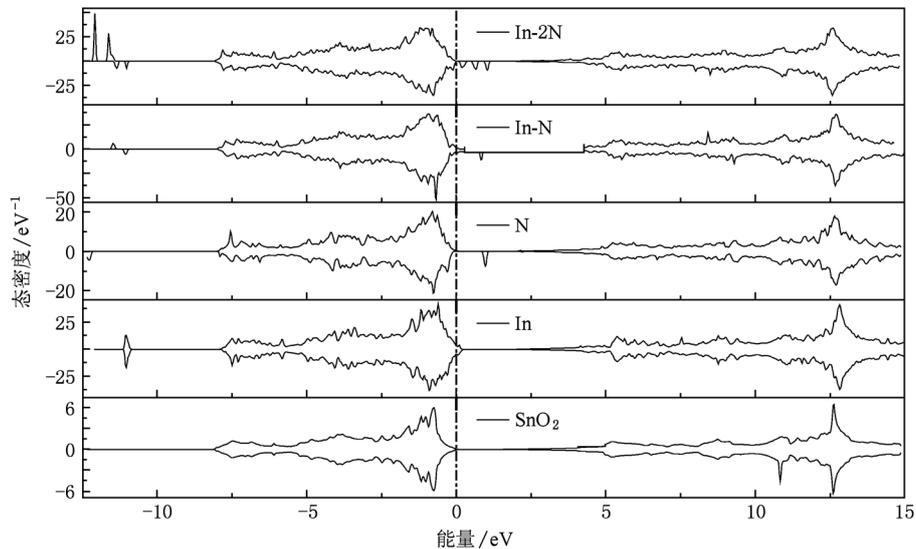


图2 SnO₂ 本征态、SnO₂ 进行 In 单掺、N 单掺、In-N 和 In-2N 共 5 种结构的总态密度

In-2N 共掺杂结构中,距离 In 最近的 N 原子记为 N1,距离次之为 N2. 如图 4 所示,N1 和 N2 的分态密度不相同,靠 In 最近的 N1 原子电荷极化程度要略大于 N2 的,主要表现在 -11 eV 处(N 2s 态起主要作用)和靠近 Fermi 能级附近位置上(N 2p 态起主要贡献). 两个 N 原子的 2p 态和与它们邻近的 O 2p 态杂化形成了 Fermi 能级附近的峰值,并使 Fermi 能级进入价带形成简并态. In 电子仍主要位于中下价带部分,所占各能级轨道几乎没有发生改变,但密度强度比一个 N 原子掺杂时稍微弱一些,这是由于两个邻近的 N 原子与 In 的电子共有化程度更强,In 的外层电子进一步偏离 In 电荷中心,降低了 In 的极化程度. 导带部分 In 5s 与邻近的 Sn 原子耦合形成导带底能带,Sn 的 5s 和 5p 态整体上向高能方向展开.

3.1.2. 能带结构

掺杂元素 In 和 N 在共掺杂体中分别呈现 +3 和 -3 价,它们同时在禁带中分别引入施主能级和受主能级,图 4 给出了本征态以及两种掺杂下自旋向下方向的能带结构图,由图可知本征态时带隙为 1.3 eV,且为直接带隙半导体,价带部分主要包括 O 的 2p 态、Sn 的 5s 态和较少的 Sn 的 5p 态, O 的 2p 态占据价带顶至以下的 -8.17 eV 能量范

围内;而导带靠近导带底部分由 Sn 的 5s 态起主要作用,导带底以上部分主要由 Sn 的 5p 态占据,并和其他一些态相互作用. 掺杂后两者的导带底和价带顶都对称的位于 K₅ 点,说明共掺杂之后两种掺杂化合物仍为直接禁带半导体,In-N 共掺的带隙宽为 1.54 eV,而 In-2N 共掺时的带隙是 1.74 eV,带隙明显增宽,这主要是由于两种掺杂下导带底的位置几乎不变,价带顶随着 N 浓度的增大发生向低能方向移动的结果. 但是两者都低于 N 替代 O 掺杂时的带隙宽度^[18],而上价带有所展宽,从图 3 中也可以看到掺杂了激活施主元素 In 之后,N 原子的杂质能级有所展宽,N 2p 态与邻近的 Sn 原子 5s 态之间的轨道杂化作用增强,轨道重叠加剧,不同电子态之间的相互排斥效应减弱. 这就有效地增强了各原子上的非局域化载流子,获得了较高的掺杂浓度.

通过与本征态、Ⅲ族元素 Al 单掺^[17]及非金属元素 N 单掺^[18]时的情况对比,发现两种共掺情况下能带结构中的带隙内均出现了细的能带,从其分态密度上可以看出这些细的强局域带,主要来自 N 的 2p 态作用,且在 In-2N 结构,带隙内出现了分离的 3 部分局域能带,而 In-N 结构中却只有一部分,显然掺入的两个 N 原子之间轨道发生重叠,从而引入多

条深能级能带,杂质带展宽,提供给单位能量空间更多的电子态数目.

共掺时 N 2p 态比 N 单掺时,不仅为价带顶提供了更多的空穴载流子,而且还在整个价带中间部分与 Sn 和 In 的 p 态电子发生轨道杂化,因为杂质能级中空穴之间的相互排斥作用而使载流子局域于价带顶附近,轨道杂化使得原子价的排斥效应减

弱,所以共掺杂时系统能量比 N 单掺时的能量低,N 原子稳定性增强,从而提高了掺杂浓度使 p 型半导体效果更好. 总之,In 和 N 共掺时与 N 单掺时部分态密度的强度不同,这是由于 In 的 $5s^25p^1$ 电子组态与 Sn 的 $5s^25p^2$ 电子组态接近的缘故,In 的外层电子与 O 的作用增强,如同 Sn 的外层电子同 O 的作用一样,形成含离子型的共价键.

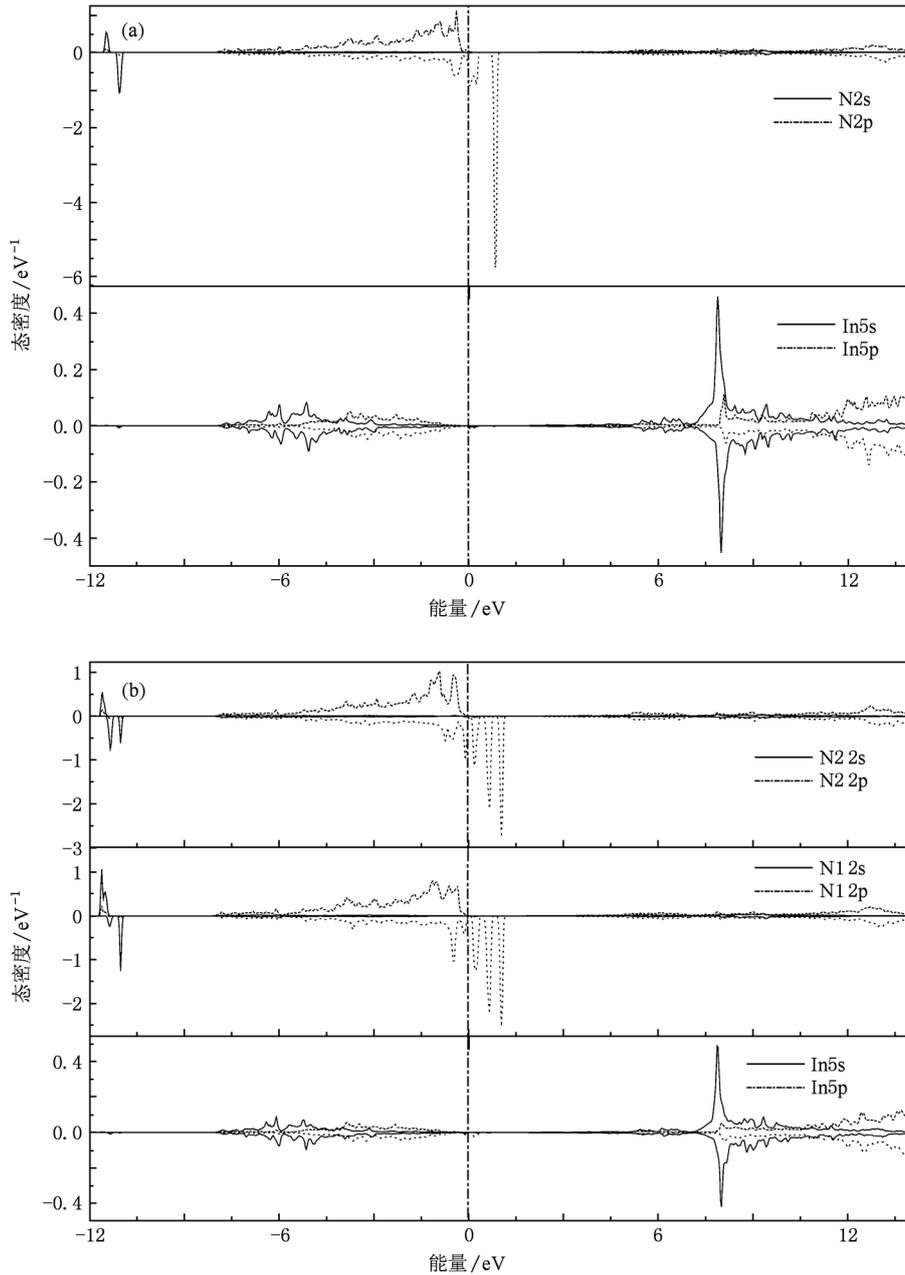


图3 两种共掺结构下 SnO₂ 中 In 和 N 元素的分态密度 (a) In-N 掺杂 SnO₂ 结构; (b) In-2N 掺杂 SnO₂ 结构

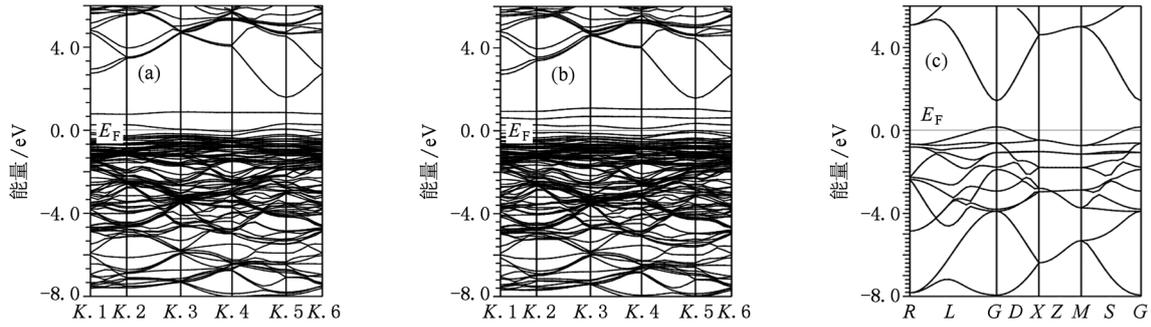


图4 能带结构 (a) In-N 掺杂; (b) In₂N 掺杂; (c) SnO₂ 本征态

3.2. 光学介电函数

在线性光学响应范围内,通常由光的复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述固体的宏观光学响应函数, $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 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^[22]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega], \quad (1)$$

其中 m 为自由电子质量, e 为电子电量, ω 为入射光子频率, C, V 简记为导带和价带, BZ 表示第一布里

渊区, K 是倒格矢, $\hbar = h/2\pi$, $|e \cdot M_{cv}(K)|^2$ 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. 根据 Kramer-Kronig 色散关系由 $\varepsilon_2(\omega)$ 可求出

$$\varepsilon_1(\omega) = \delta + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

其中 P 是动量矩阵元. 其他光学性质, 如吸收系数、反射率、折射率等也可由介电实部和虚部求出.

In 和 N 共掺杂 SnO₂ 材料有关光学性质的研究报道相对较少, 这里对 In, N 两种共掺杂, 在 N 的含量增加一倍以及本征态情况下的光学性质进行比较.

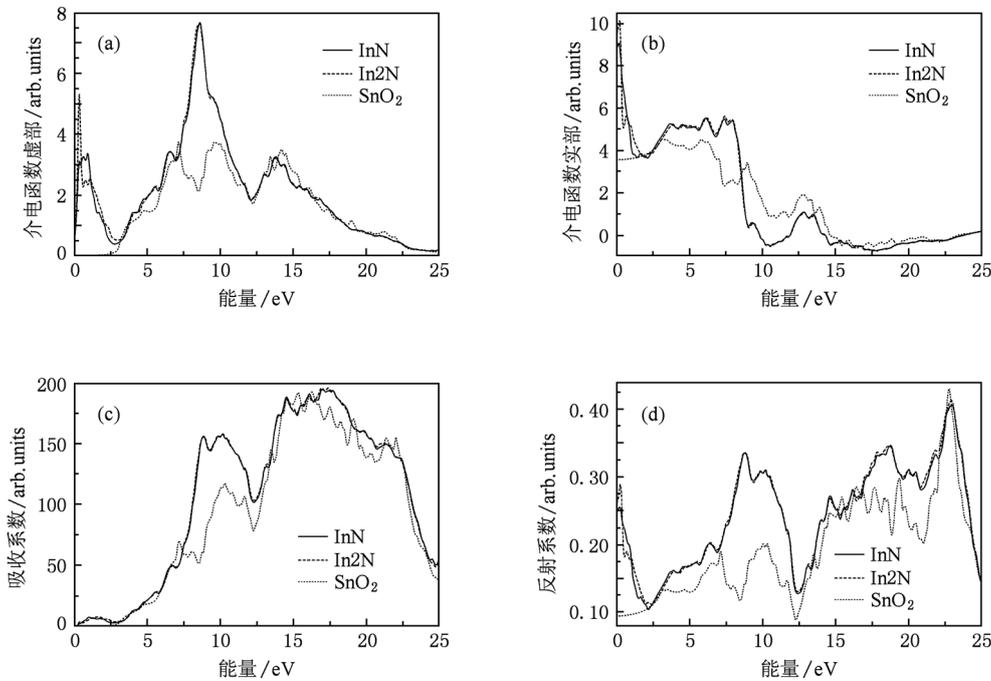


图5 无掺杂以及 In-N 和 In₂N 掺杂 SnO₂ 的光学性质 (a) 介电虚部 $\varepsilon_2(\omega)$; (b) 介电实部 $\varepsilon_1(\omega)$; (c) 吸收系数, (d) 反射系数

图 5 中为无掺杂以及 In, N 两种共掺杂情况下的光学性质, 其中图 5 中的 (a) 和 (b) 为介电函数实部和虚部谱. 不考虑接近零能量位置的谱线变化情况, 本征态介电函数虚部谱存在两个大小非常接近的主跃迁峰, 分别在 7.2 和 9.8 eV 处, 从能带图上可知它来自 O 的 2p 态到 Sn 的 5s 能级间的电子跃迁. 掺杂下介电虚部谱中在 8.58 eV 附近存在一个峰值大小为 7.64 的主介电峰, 另外在 13.8 eV 处有一非常微弱的次介电峰, 其大小为 3.2. 实部谱中, In-N 和 In-2N 两种共掺结构的介电常数稍有不同, 分别是 8.87 和 9.53, 比 SnO₂ 本征态^[16]、III 族金属掺杂^[17]、N 替代 O 掺杂^[18] 结构下的都要明显增大.

通过对共掺下的电子态密度和能带结构分析我们得到, 该主介电峰主要是由位于价带顶的 N 2p 态电子到 Sn 5s 态能级跃迁形成的, 同时也有一部分是来自 O 2p 态到 Sn 5s 态的跃迁. 与单掺时相比, In 和 N 在单掺时的介电虚部谱都接近于 SnO₂ 本征态, 存在 3 个主介电峰, 而共掺下的主介电峰只有一个; 再与单掺下的主峰位置比较, 共掺下的主峰发生了右移, 峰值强度也显著增大, 表明共掺时掺杂化合物中 N 的 2p 态与 In 的 5s 态之间发生强烈的相互作用, 抵消了受主元素之间排斥势的影响, 从而引起带隙内杂质能级发生改变, 降低了受主能级提高了施主能级, 正是由于施主元素 In 的能态参与作用, 发生 N 2p 态到 In 5s 能级的电子跃迁, 才形成了强度较大的唯一跃迁峰. 对于虚部谱中的次介电峰, 是由位于价带较深位置的 O 2p 态电子向导带上的 Sn 5p 态发生跃迁形成. 由于 In 和 N 的替代作用, 使得晶体材料中形成此介电峰的 O 和 Sn 的电子态减少, 因而此次介电峰的组成态减少, 峰

值强度减小.

图 5 (c) 和 (d) 为本征态以及共掺下的吸收谱和反射谱, 可知两种共掺结构的吸收谱整体上的变得平缓, 与主介电峰有相同的电子跃迁来源. 与本征态下的吸收谱相比, 本征态存在 3 个逐渐增大的主吸收峰, 掺杂下在达到最大吸收峰值之前谱线上只存在一个主吸收峰, 且谱线向低能方向移动. 在 III 族元素掺杂^[17] 和 N 元素掺杂^[18] 下的吸收谱也存在 3 个逐渐增大的主吸收峰, 说明共掺结构吸收峰数目减少, 但是吸收峰的能量范围增大, 预示着可吸收光的波段范围变宽; 而反射率在 8.6 eV 左右的反射峰, 对应价带顶的 2p 电子到导带底 5s 态跃迁的过程; 以 12.5 eV 位置为界, 在大于此位置的能量范围上, 吸收谱增加, 同时反射谱的谱线也是呈增长趋势.

4. 结 论

In 和 N 作为共掺杂元素, 形成的 In-N 和 In-2N 两种共掺杂结构, 在从 -11 eV 到 -12 eV 能量范围和带隙内产生局域能级, 两种共掺化合物都具有半金属的性质, 且 In-2N 掺杂自旋向下的方向上出现的局域态要明显多于与 In-N 时的. 另外, 共掺化合物中 N 的 2p 态与 In 的 5s 态之间发生强烈的相互作用, 抵消了受主之间排斥势的影响而引起带隙内杂质能级发生改变, 从而降低了受主能级提高了施主能级. 通过掺入激活施主元素 In, 有效地提高了受主掺杂元素 N 的掺杂浓度, 并有效地提高了掺杂系统的稳定性. 共掺时, In-N 和 In-2N 两种结构的介电函数峰值数目同 In 和 N 单掺时减少, 但峰值强度明显增大.

- [1] Dolbec R, El Khakani M A, Serventi A M, Trudeau M, Saint-Jacques R G 2002 *Thin Solid Films* **419** 230
- [2] Aukkaravittayapun S, Wongtida N, Kasecwatin T, Charojrochkul S, Unnanon K, Chindaudom K 2006 *Thin Solid Films* **496** 117
- [3] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **38** 166
- [4] Yamamoto T, Katayama Y H 2001 *Physica B* **302** 155
- [5] Du J, Ji Z G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2388 (in Chinese) [杜娟、季振国 2007 物理学报 **56** 2388]
- [6] Bian J M, Li X M, Gao X D, Yu W D, Chen L D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 541
- [7] Chen L L, Ye Z Z, Lu J G, Chu P K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252113
- [8] Ye H B, Kong J F, Shen W Z, Zhao J L, Li X M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102115
- [9] Yuan N Y, Li J H, Fan L N, Wang X Q, Xie J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3581 (in Chinese) [袁宁一、李金华、范利宁、王秀琴、谢建生 2006 物理学报 **55** 3581]
- [10] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳、曹全喜、李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [11] 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] (in Chinese) [于峰、王培吉、张昌文 2011 物理学报 60 023101]
- [12] Zhao L, Lu P F, Yu Z Y, Liu Y M, Wang D L, Ye H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056104 [18] Yu F, Wang P J, Zhang C W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7277 (in Chinese) [于峰、王培吉、张昌文 2010 物理学报 59 7277]
- [13] Zuo C Y, Wen J, Bai Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047101 [19] Thangaraju B 2002 *Thin Solid Films* **402** 71
- [14] Zhang F Y, You J Q, Zeng Z, Zhong G H 2007 *Chin. Phys.* **16** 3815 [20] Hazen R M, Finger L W 1981 *J. Phys. Chem. Solid* **42** 143
- [15] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yong J N 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2508 [21] Bolzan A A, Fong C, Kennedy B J, Howard C J 1997 *Acta Cryst. B* **53** 373
- [16] Yu F, Wang P J, Zhang C W F, 2009 *J. University of Jinan (Sci. Tech.)* Ed. **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] [22] 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]
- [17] Yu F, Wang P J, Zhang C W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 023101

Material opto-electronic properties of In, N co-doped SnO₂ studied by first principles*

Lu Yao Wang Pei-Ji[†] Zhang Chang-Wen Jiang Lei Zhang Guo-Lian Song Peng

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

(Received 3 August 2010; revised manuscript received 16 September 2010)

Abstract

In this paper we use first-principles full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) to investigate density of states (DOS), band structure and optical properties of the materials that doped with In and N. The results show that the doping structure has fine local levels in both the spin-down direction and the spin-up direction and both state densities are symmetrical. The local levels are produced in the spin-down direction in the band gap, and co-doped compounds show being semi-metallic. The energy band structure indicates that the two co-doped compounds are still direct band gap semiconductors. The top of valence band shifts toward the low energy with the increase of the concentration of N, so obviously the band gap is widened. The main dielectric peak of imaginary part of dielectric function exists only at 8.58 eV, the position of main peak shifts to ward the right and the peak intensity increases significantly. The static dielectric constants of two different concentrations of N-doped structure also significantly increase, and a strong interaction takes place between the states of N 2p and In 5s. The number of peaks of co-doped absorption spectra reduces and the range of absorption wavelength is broadened.

Keywords: electronic structure, density of states, band structure, optical property

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