

Ta 掺杂对 ZnO 光电材料性能影响的研究*

官丽 冯现祥 逯瑶 张昌文 王培吉†

(济南大学物理学院, 济南 250022)

(2011年9月1日收到; 2011年9月22日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论第一性原理的方法, 研究了 Ta 掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质. 计算结果表明: 掺入 Ta 原子后, 费米能级进入导带, 随着掺杂浓度的增加, 带隙逐渐变窄, 介电函数虚部、吸收系数、反射率和折射率均发生明显变化, 介电函数虚部和反射率均向高能方向移动, 吸收边发生红移, 从理论上指出了光学性质和电子结构的内在联系.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 光学性质, 能带结构

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

1 引言

氧化锌是一种新型的 II-VI 族宽禁带半导体材料, 具有极其优良的光电特性. 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 自由激子结合能远大于 GaN 和 ZnSe, 达到了 60 meV, 是一种在蓝光和紫外光区域都具有良好发光潜力的新型光电子材料^[1], 随着光电材料的发展, 对 ZnO 材料的研究越来越受到人们的广泛重视^[2].

近年来, 人们发现通过掺杂可以改变 ZnO 材料的性质, 为满足光电器件的需求, 各种元素被用于掺杂进而对 ZnO 材料改性, 一般通过对氧化锌掺杂 B, Al, Ga, In 等 IIIA 族元素来增强氧化锌的导电性^[3]. 1998 年, Tang 通过在 ZnO 中掺 Al 得到了最佳阻抗为 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 AZO 薄膜^[4], 之后 Hirasawa 通过在 ZnO 中掺 Ga 得到了最低阻抗为 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 氧化锌样品^[5], 而对于氧化锌的光学特性一般通过掺杂 Li 或 Cu 等激活剂物质来改变^[6]. 目前已有研究表明掺 Al 能够使 ZnO 在可见光区的透射率达到 90%^[7]. 目前, 第一性原理已广泛应用于材料性能的计算, 张富春等也通过第一性原理从理论上证实了 AZO 的高光学透过率^[8]; 唐鑫研究了 Cd 掺杂纤锌矿 ZnO 的电子结

构, 分析了应变对 ZnO 能带的影响^[9]; 沈益斌研究了过渡金属掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质^[10], 吴玉喜研究了稀土元素掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质, 发现掺杂稀土元素 (Y, La) 后, 形成能减小, 带隙展宽, 费米能级进入导带^[11]. 由于常见的掺杂元素主要有 III 族、IV 族及稀土元素等, 而 Ta 元素掺杂 ZnO 的研究比较少. 吕剑明等人通过研究 Ta 掺杂对 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.02\text{NaNbO}_3$ 系压电陶瓷的压电、介电性能的影响, 表明 Ta 掺杂有利于提高材料的电学性能^[12], 陈进军等人已经通过实验研究了 Ta 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的结构和电学性能^[13], 说明 Ta 元素的掺杂的确会对 ZnO 的性质产生一定的影响, 因此本文通过理论计算, 进一步研究 Ta 掺杂对 ZnO 的电子结构、能带和光学性能的影响.

2 理论模型及计算方法

氧化锌是六角纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6V-4$, 晶格常数为 $a = b = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 本文采用氧化锌的六方纤锌矿结构, 在氧化锌原胞的基础上分别在 a, b, c 三个基矢方向上扩大一个单

* 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) 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

位得到氧化锌的 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞结构, 共含 32 个原子. Zn 原子位于由 4 个相邻的 O 原子所组成的四面体间隙中, O 原子的排列情况与 Zn 原子相似 [14]. 采用原子替代法, 用 Ta 原子替代氧化锌超晶胞中的 Zn 原子, 替代原子数为 1—3, 分别形成掺杂浓度为 6.25%, 12.5% 和 18.75% 的掺杂 ZnO, 替代位置如图 1 中的 1, 2, 3, 其中黑色小球为 Zn 原子, 白色小球为 O 原子.

本文中计算采用的是基于密度泛函理论第一性原理的 Wien2k 软件, 采用广义梯度近似 (GGA) 下的线性缀加平面波 (FP-LAPW) 的方法, 计算不同 Ta 掺杂浓度下的 ZnO 超晶胞的电子结构和光学性质.

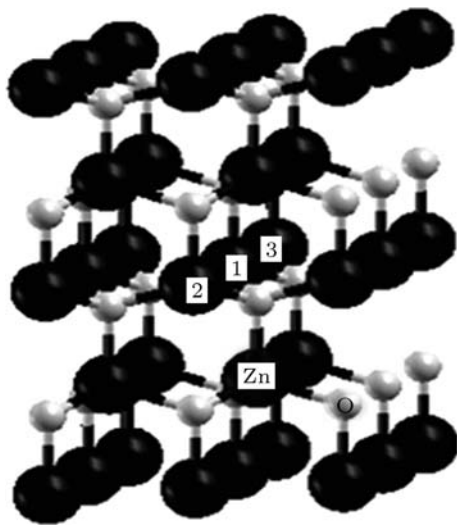


图 1 ZnO 的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构

3 计算结果及讨论

3.1 电子结构

3.1.1 态密度

图 2 为不同掺杂浓度下 ZnO 的总态密度图, 从图中我们可以看出, Ta 原子的掺入对氧化锌总态密度的费米能级处影响较大. 掺杂后费米能级进入导带, 带隙变窄, 比较禁带附近能级位置发现导带底峰值逐渐变大且向低能方向移动, 但是价带顶峰值变化不明显, 这是导致带隙变窄的主要原因, 在文献 [15] 中对 ZnO 的研究也得到了类似的结论, 并对带隙变窄给出了详细的解释. 同时随着 Ta 原子掺杂浓度的增加, 导带和价带均向低能方向移动.

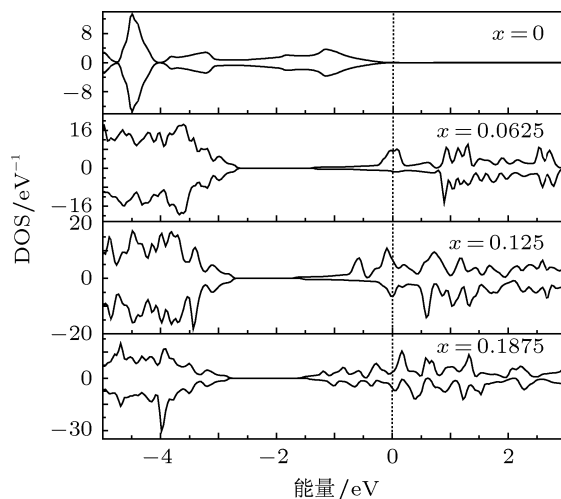


图 2 不同掺杂浓度下 ZnO 的总态密度图

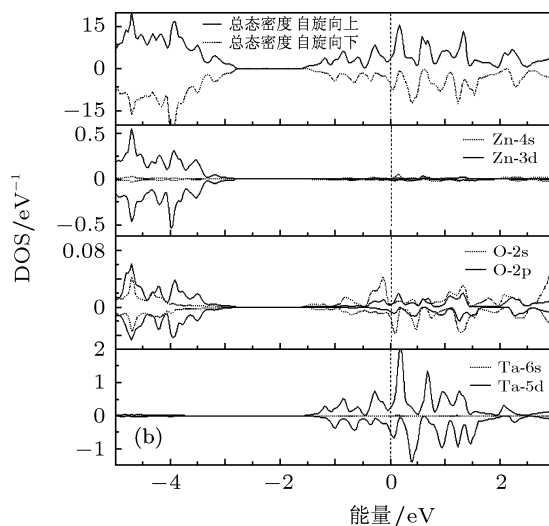
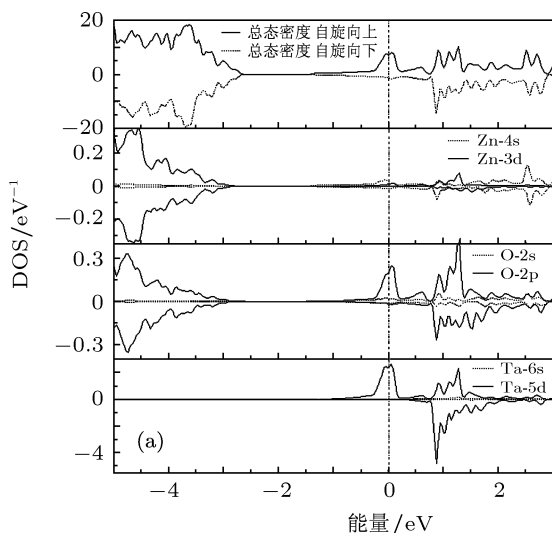


图 3 不同掺杂浓度下氧化锌态密度图 (a) 6.25%; (b) 18.75%

图3分别给出了掺杂浓度为6.25%和18.75%的氧化锌的分波态密度图. 对比两图发现随着掺杂浓度的增加, 导带底的电子数增多, 峰值变大且向低能方向移动, 从分波态密度图中可以看出, $-1.5\text{--}3\text{ eV}$ 的导带部分, 主要是由 O 的 2p 态和 Ta 的 5d 态的耦合所形成, 其中 Ta 5d 的作用较强; 同时由于 Zn 的 4s 电子逐渐减少, Ta 的 5d 电子增多, 导带中 Zn 的贡献逐渐减弱. 而 $-5\text{--}-3\text{ eV}$ 的价带部分基本未发生变化, 主要是由 Zn 的 3d 态和 O 的 2p 态所贡献, Ta 的贡献较少, 且随着掺杂浓度的增加, O 的 2s 态的作用增强.

3.1.2 能带结构

图 4 是掺杂浓度为 6.25% 时两个自旋方向的能带结构图, 与图 2 中同浓度下的总态密度符合的很好. 比较两个自旋方向的能带结构图, 发现自旋向上的能带结构中费米能级处的电子占据明显比自旋向下的多, 这与图 3 中总态密度费米能级处自旋向上的峰值比自旋向下的峰值大相符合, 且具有不对称性, 通过对态密度进行积分计算得知自旋向上的电子数多于自旋向下的电子数, 由此可以判断掺杂 Ta 原子后的氧化锌对外表现出净磁矩.

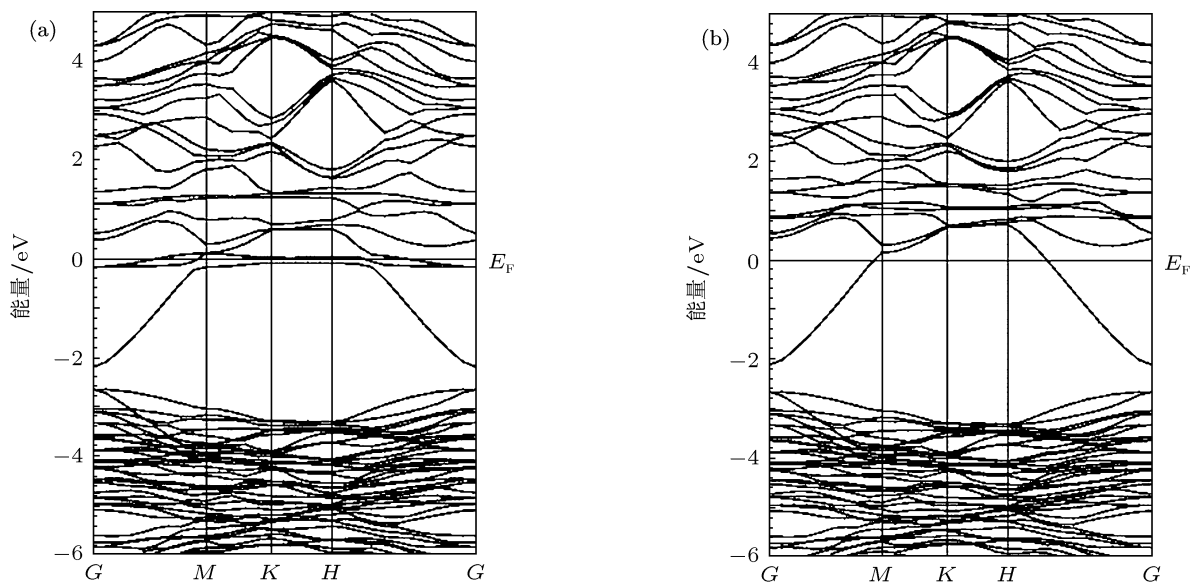


图 4 掺杂浓度为 6.25% 时自旋向上和自旋向下能带结构图 (a) $x = 0.0625$ 自旋向上; (b) $x = 0.0625$ 自旋向下

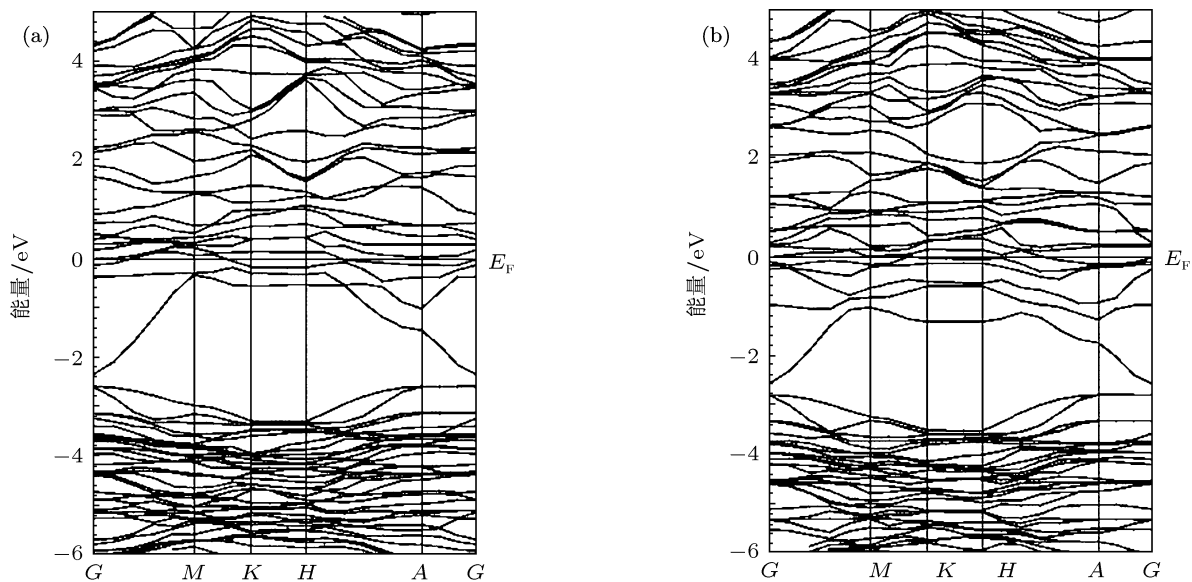


图 5 不同掺杂浓度下氧化锌的能带结构 (a) $x = 0.125$ 自旋向上; (b) $x = 0.1875$ 自旋向上

图5分别给出了掺杂浓度为12.5%和18.75%的氧化锌自旋向上的能带结构图,结合图4可对比发现,掺入Ta原子后,三种掺杂浓度下的氧化锌价带最大值和导带最小值都位于G点,这说明掺杂后的氧化锌仍属于直接带隙半导体,随着掺杂浓度的增加,带隙逐渐变窄,分别为0.42 eV, 0.23 eV, 0.20 eV,材料的导电性增强.取费米能级为零能量参考点,只考虑距费米能级较近的导带和价带部分,发现掺杂后体系的导带和价带逐渐向下移动,结合图2的总态密度及图3的分态密度图,我们可以分析O 2p态和Ta 5d态的耦合作用以及Ta的5d态在带隙中引入的一系列杂质能级是导致导带下降的主要原因.

3.2 光学性质

3.2.1 介电函数

介电函数能够反映固体的能带结构和光学图谱之间的信息,能够表征材料的物理特性,通常由复介电函数来描述固体的宏观光学响应函数.介电函数表达式为

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

其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 为函数的实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 为函数的虚部.

介电实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可根据Kramer-Kronig色散关系求出,介电虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 有如下公式^[16]:

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

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代表第一布里渊区, 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6给出了不同掺杂浓度下的氧化锌的介电函数虚部谱,由图中可以看出与纯ZnO相比,掺入Ta原子后,ZnO的介电函数虚部变的相对平滑,只有在靠近原点的位置出现了一个峰值较大的介电峰,对应于态密度图中O 2p到Ta 5d态间的直接跃迁,这主要是由于Ta原子的掺入使价带和导带展宽,扩大了带间跃迁的能量取值范围,使得介电吸收变得分散,介电吸收峰减少.随着掺杂浓度的增加,介电峰逐渐向高能方向移动,这主要是由

于Ta原子的掺入使得费米能级进入导带,导带底到费米能级处被电子填充,电子从价带跃迁到费米能级以上位置所需的能量增大.

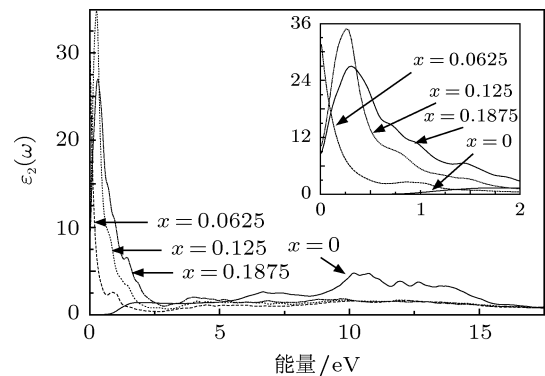


图6 不同掺杂浓度下ZnO的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 图

3.2.2 吸收系数

吸收系数可以由介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 表示^[17]

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

图7给出了不同掺杂浓度下氧化锌的吸收系数谱,从图中可以发现,纯ZnO存在三个明显的吸收峰,分别位于11.5 eV, 15.0 eV和19.0 eV处,掺入Ta原子后仍然能看到有三个峰与之对应,但是峰值明显减小,吸收峰的峰值主要起源于激发态价带电子到导带之间的带间跃迁,因此吸收峰减弱是由于掺入的Ta原子使激发态的价带电子到导带间的跃迁变得稀少^[18].掺杂后吸收边发生了红移,在低能区出现了一个新的吸收峰,这是由于Ta的掺杂引入了新的杂质带,并且随着掺杂浓度的增加,新的吸收峰逐渐向高能方向移动,红移现象则是由禁带宽度变小所致.

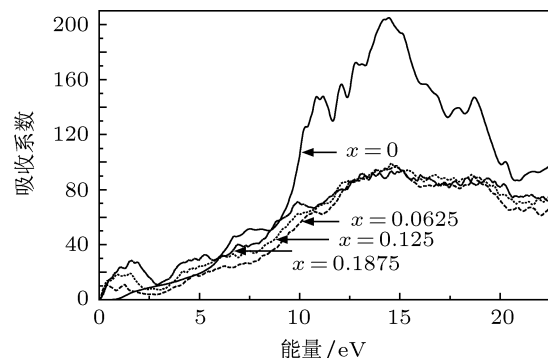


图7 不同掺杂浓度下ZnO的吸收系数谱

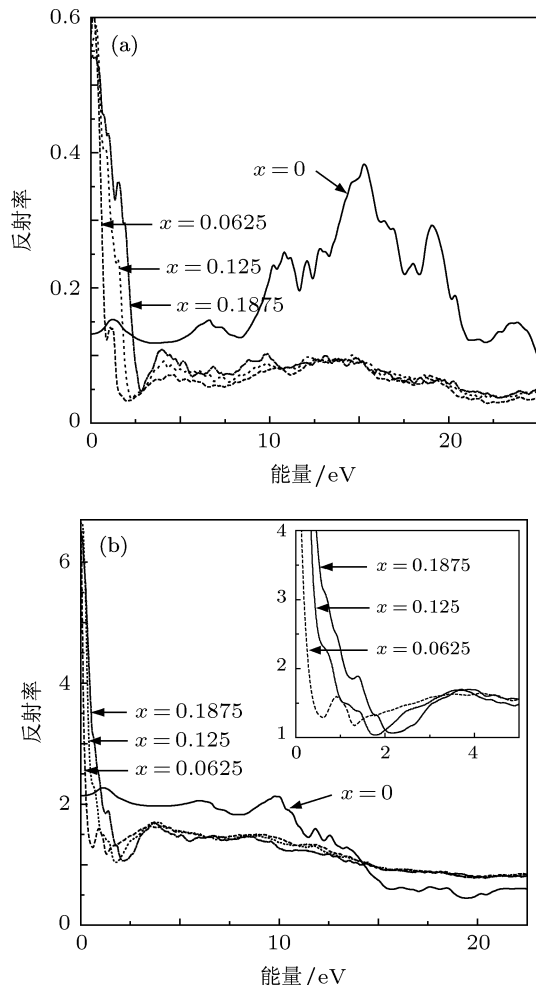


图8 不同掺杂浓度的 ZnO 的反射谱和折射谱 (a) 反射谱; (b) 折射谱

3.2.3 反射率和折射率

图8分别为不同掺杂浓度下 ZnO 的反射谱和折射谱, 掺入 Ta 原子后反射率和折射率的曲线均变得平缓, 只有在低能区有一个很高的峰值, 并且这个峰值随掺杂浓度的增加向高能方向移动, 这与图3中的介电函数虚部的曲线变化一致, 结合图4的吸收光谱分析可知, 掺入 Ta 原子后, 紫外光区的反射率和吸收率都比未掺杂 Ta 之前要小, 说明 ZnO 掺入 Ta 原子后在紫外区的光透过率显著增加。

4 结论

本文采用基于密度泛函理论第一性原理的 Wien2k 软件, 通过改变掺入元素 Ta 的浓度, 计算并讨论了掺杂后 ZnO 的电子结构和光学性质, 包括态密度、能带结构、介电函数、吸收系数、反射率和折射率等. 计算结果发现随着 Ta 掺杂浓度的增加 (6.25%—18.75%), 体系的态密度逐渐向低能方向移动, 带隙逐渐变窄, 导电性增强, 并且表现出净磁矩. 介电函数、吸收系数、反射率和折射率均有明显变化, 其中随着掺杂浓度的提高, 介电函数虚部、反射率和折射率均向高能方向移动, 并且在高能区曲线较未掺杂时变的平缓, 在紫外光区表现出较高的光透过率. 吸收边向低能方向移动, 并且在低能区出现了一个新的吸收峰。

- [1] 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]
- [2] Zhao H, Li W, Liu G B, Xiong W, Wang W, Guo F S 2007 *Materials Review*. **21** 105 (in Chinese) [赵铎, 李韦, 刘高斌, 熊稳, 王伟, 郭富胜 2007 材料导报 **21** 105]
- [3] Shan J, Tan T Y, Cui C Y, Jiang X, Chen J J 2008 *Laser and Optoelectronics Progress* **45** 40 (in Chinese) [单晶, 谭天亚, 崔春阳, 江雪, 陈俊杰 2008 激光与光电子学进展 **45** 40]
- [4] Tang W, Cameron D C 1994 *Thin solid film*. **238** 83
- [5] Masashi Ohyama, Hiromitsu Kozuka, Toshinobu Yoko 1988 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 1622
- [6] Zhang A M 2010 *Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition)* **12** 119 (in Chinese) [张爱民 2010 重庆科技学院学报 (自然科学版) **12** 119]
- [7] Silva R F, Zaniquelli M E D 1999 *Journal of Non-crystalline Solids*. **247** 248
- [8] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yun J N 2009 *Acta Optica Sinica*. **29** 1025 (in Chinese) [张富春, 张志勇, 张威虎, 阎军峰, 负江妮 2009 光学学报 **29** 1025]
- [9] Tang X, Lv H F, Ma C Y, Zhao J I, 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]
- [10] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2008 *Acta Phys. Sin.* **56** 3441 (in Chinese) [沈益斌, 周勋, 徐明, 丁迎春, 段满益, 令狐荣锋, 祝文军 2008 物理学报 **56** 3441]
- [11] Wu Y X, Hu Z X, Gu S L, Qu L C, Li T, Zhang H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017101 (in Chinese) [吴玉喜, 胡智向, 顾书林, 渠立成, 李腾, 张昊 2011 物理学报 **60** 017101]
- [12] Lv J M, Fan G F, Cao J X, Liu J, Fan G Y 2010 *Materials Review*. **24** 352 (in Chinese) [吕剑明, 范冠锋, 曹建新, 刘佳, 范冠英 2010 材料导报 **24** 352]
- [13] Chen J J, Cao L, Song X P, Sun Z Q 2010 *Journal of Anhui University (Natural Science Edition)* **34** 59 (in Chinese) [陈进军, 曹铃, 宋学萍, 孙兆奇 2010 安徽大学学报 (自然科学版) **34** 59]
- [14] Ding Z H, Xiong Y Y, Zhang L B, Xiong J W, Hou X H 2009

- Materials Review*. **23** 79 (in Chinese) [丁增辉, 熊予莹, 张蜡宝, 熊建文, 侯贤华 2009 材料导报 **23** 79]
- [15] Xiong Z H, Sun Z H, Li D M, Wan Q X, Liu G D 2008 *Acta Photonica Sinica*. **37** 19 (in Chinese) [熊志华, 孙振辉, 李冬梅, 万齐欣, 刘国栋 2008 光子学报 **37** 19]
- [16] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong Ch 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] Ying X J, Zhang X D, Hao Z W 2007 *Journal Of Synthetic Crystals* **36** 784 (in Chinese) [应杏娟, 张兴德, 郝志武 2007 人工晶体学报 **36** 784]
- [18] Feng X Y, Wang P J, Zhang C W, Lu Y, Jiang L, Zhang G L 2011 *Journal Of 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]

The investigation on effect of property of ZnO photoelectric material by Ta-doping*

Gong Li Feng Xiang-Yang Lu Yao Zhang Chang-Wen Wang Pei-Ji[†]

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

(Received 1 September 2011; revised manuscript received 22 September 2011)

Abstract

In this paper, the electronic structure and the optical properties of ZnO doped with Ta are calculated by the first-principles method based on the density function theory. The calculation results show that fermi energy levels enter into the conduction band after Ta-doped. With the increase of Ta concentration, the bandgap of ZnO is reduced and dielectric function imaginary part, absorption coefficient, the refractive index, and reflectivity are all changed significantly. The imaginary part of dielectric function and the reflectivity shift toward the higher-energy region. The absorption edge shifts to ward the red. The relationship between electronic structure and optical properties is pointed out in theory.

Keywords: first-principles, electronic structure, optical property, band structure

PACS: 71.15.Mb, 31.15.A—, 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), and the Doctor Foundation of University of Jinan (Grant No.xbs1043).

[†] E-mail: ss-wangpj@ujn.edu.cn