

Ti掺杂 ZnO 光电性能的第一性原理研究

曲灵丰 侯清玉 许镇潮 赵春旺

Photoelectric properties of Ti doped ZnO: First principles calculation

Qu Ling-Feng Hou Qing-Yu Xu Zhen-Chao Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 157201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.157201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu 掺杂 ZnO 稀磁半导体磁电性能影响的模拟计算

Effects of Cu doped ZnO diluted magnetic semiconductors on magnetic and electrical performance from simulation and calculation

物理学报.2015, 64(16): 167201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167201>

Nb 高掺杂量对锐钛矿 TiO₂ 导电和光学性能影响

Effects of Nb doping concentration on TiO₂ electrical conductivity and optical performance

物理学报.2015, 64(1): 017201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017201>

自旋场效应晶体管中隧道磁阻的势垒相关反转效应

Barrier-dependent tunneling magnetoresistance reversal effect in spin field effect transistors

物理学报.2014, 63(21): 217202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217202>

In-2N 高共掺位向对 ZnO(GGA+U) 导电性能影响的研究

Study on the effect of In-2N co-doping at preferential locality on the photoelectric function of ZnO (GGA+U)

物理学报.2014, 63(13): 137201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137201>

高氧空位浓度对金红石 TiO₂ 导电性能影响的第一性原理研究

Effects of the concentration of heavily oxygen vacancy of rutile TiO₂ on electric conductivity performance from first principles study

物理学报.2013, 62(16): 167201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167201>

Ti掺杂ZnO光电性能的第一性原理研究*

曲灵丰¹⁾ 侯清玉^{1)3)†} 许镇潮¹⁾ 赵春旺¹⁾²⁾

1)(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2)(上海海事大学文理学院, 上海 201306)

3)(内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

(2016年4月14日收到; 2016年5月26日收到修改稿)

在掺杂量为1.04 at%—1.39 at%的范围内, Ti掺杂ZnO体系吸收光谱分布和电导率的实验结果存在争议均有文献报道, 但是, 迄今为止, 对此未有合理的理论解释. 为了解决存在的争议, 本文采用基于密度泛函理论的广义梯度近似平面波超软赝势GGA+ U 的方法, 用第一性原理构建了两种不同掺杂量 $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$ 和 $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$ 超胞模型. 所有模型在几何结构优化的基础上, 对能带结构分布、态密度分布和吸收光谱分布进行了计算. 计算结果表明: 在本文限定的掺杂量范围内, Ti掺杂量越增加, 掺杂体系体积越增加, 体系总能量越高, 体系稳定性越下降, 形成能越高, 掺杂越难, 掺杂体系布居值减小, Ti—O键长变长, 共价键减弱, 离子键增强, 所有掺杂体系均转化为n型化简并半导体; 掺杂体系带隙越变宽, 吸收光谱蓝移越显著, 电子有效质量越增加, 电子浓度越增加, 电子迁移率越减小, 电子电导率越减小, 掺杂体系导电性能越差. 计算结果与实验结果相符合. 对存在的问题进行了合理的理论解释. 对Ti掺杂ZnO光电功能材料的设计和制备有一定的理论指导作用.

关键词: Ti掺杂ZnO, 吸收光谱分布, 电导率, 第一性原理

PACS: 72.10.-d, 72.15.-v, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.65.157201

1 引言

ZnO作为一个直接宽带隙的II-VI族化合物半导体, 在300 K的温度下, 带隙宽度为3.37 eV, 与另一种广泛使用的宽带隙GaN半导体比较, ZnO具有较大的激子束缚能(60 meV). ZnO掺杂改性通常表现为n型半导体^[1-3].

在实验研究方面国内外关于Ti掺杂ZnO光电性质的研究均有广泛报道. 例如, Lin等^[4]通过射频磁控溅射法研究了Ti掺杂ZnO的光电性质, 研究发现, 当退火温度为450 °C时, 掺杂体系的结晶度升高, 随着退火温度的升高, 结晶度下降; 当退火温度为450 °C时, 在可见光范围内, 掺杂体系具有更低的电阻率和更高的平均透射

率; 电阻率主要由霍尔迁移率决定的; 退火温度在450—500 °C之间时, 载流子浓度下降, 带隙逐渐变窄; 当载流子浓度升高时, 掺杂体系的带隙变大, 掺杂体系的吸收带边发生蓝移; 掺杂体系的电阻率为 $3.76 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 平均透射率在85%以上. Zhong和Zhang^[5]通过射频磁控溅射法研究了Ti掺杂ZnO结构和光电性质, 研究发现, 掺杂体系的最高平均透射率为88.7%; 掺杂体系最小的电阻率为 $1.26 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; 随着Ti掺杂量的增加, 带隙变宽. Ye等^[6]通过原子层沉积法研究Ti掺杂ZnO结构和光电性质, 研究发现, 在可见光范围内, 所有样品的透射率均高于80%; 样品的最小电阻率为 $8.874 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Zhao等^[7]通过脉冲激光沉积法研究了Ti掺杂ZnO的透明导电性, 研究发现, Ti掺杂可以增加载流子浓度; 提高衬底温

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 11272142)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: by0501119@126.com

度, 掺杂体系尺寸会增大, 会产生更多的O空位; 提高衬底温度可以提高霍尔迁移率, O空位可以提高载流子浓度; 在低氧压力下, 载流子浓度更高; 实验中测得掺杂体系在可见光范围内的透射率高达93.3%. Huang等^[8]通过溶胶-凝胶法研究了Al-Ti共掺ZnO结构和光电性质, 研究发现, 掺杂体系均保持纤锌矿结构, 并无第二相; 掺杂体系的带隙蓝移, 电阻减小, 光电流密度增加. Sridhar等^[9]通过喷雾热分解法研究了Ti掺杂ZnO光电性质, 研究发现, 低掺杂量时, 掺杂体系存在单相ZnO; 高掺杂量会导致结晶度降低; 随着Ti掺杂量的增加, 掺杂体系的带隙逐渐增大. Lee等^[10]通过共溅射法研究了Ti-Cr共掺ZnO的结构与电学性质, 研究发现, 与ZnCrO体系比较, ZnCrTiO体系具有更好的铁电性; ZnCrTiO体系可能会成为制备基于铁电氧化物的双端电阻式记忆器件. Lin等^[11]用射频溅射法研究了Al单掺ZnO, Ti单掺ZnO和Al-Ti共掺ZnO的结构和光学性质, 研究发现, 在波长400—800 nm的范围内, ZnAlTiO体系的平均透射率均高于ZnAlO, ZnTiO和ZnO体系, 平均透射率达到了93%; 而且, ZnAlTiO体系的电阻率均小于ZnAlO, ZnTiO和ZnO体系, 电阻率为0.91 mΩ·cm; ZnAlTiO体系的低电阻率可能是高密度的晶体缺陷造成的.

在理论研究方面, 国内外均有一定的研究. 例如, Mahdavi等^[12]通过第一性原理研究了Ti, Sn和Zr分别单掺ZnO的电光磁性质, 研究发现, Ti或Zr单掺可以使ZnO晶体更加稳定, Sn掺杂会导致ZnO晶体出现畸形; Ti, Sn和Zr分别单掺ZnO的带隙均明显变大; Ti或Zr掺杂均使其强吸收在红外线范围内, Sn掺杂强吸收在可见光范围内; Ti和Zr掺杂体系的电导率很理想, Ti和Zr掺杂体系在透明导电氧化物会有实际的应用. Weng等^[13]通过第一性原理研究了Ti掺杂ZnO的铁磁性, 研究发现, 掺杂体系的铁磁性主要来源于施主杂质带、未占据的Ti-3d态和费米能级附近的Ti-3d与O-2p杂化导致的. Xiong和Jiang^[14]通过第一性原理研究了Ti掺杂ZnO的电子结构与铁磁性, 研究发现, 掺杂体系中每个Ti原子的磁矩为0.715 μ_B ; 当Ti掺杂量为12.5 at%时, 铁磁性总能量比反铁磁性总能量小68 meV; 费米能级附近的电子态是由Ti-3d与O-2p杂化导致的, 是杂质能级的来源; 掺杂体系中Ti—O键由离子键向共价键

转化.

虽然国内外关于Ti掺杂ZnO的光电性能的研究已经取得一定的进展, 但是关于Ti掺杂对ZnO吸收光谱分布和电导率的影响仍有存在分歧. Bergum等^[15]通过原子层沉积法研究了Ti掺杂对ZnO结构与光电性质的影响, 研究发现, 掺杂量在1.1 at%—1.4 at% (at%指的是原子百分数, 以下类同) 范围内, 随着Ti掺杂量的增加, 载流子浓度越增加, 电子迁移率越减小, 带隙逐渐变宽, 吸收光谱发生蓝移现象越明显, 电导率减小. Akilan等^[16]通过固态反应法研究了Ti掺杂ZnO的磁光性质, 研究发现, 掺杂量在1.00 at%—1.50 at%范围内, 随着Ti掺杂量的增加, 带隙越减小, 吸收光谱出现红移现象越明显. Chung等^[17]通过射频磁控溅射法研究了Ti掺杂ZnO电学性质, 研究发现, 掺杂量在0.71 at%—1.38 at%范围内, 随着Ti掺杂量的增加, 电导率越增大. 文献^[15]与文献^[16]关于Ti掺杂ZnO吸收光谱蓝移和红移实验结果存在争议; 文献^[15]与文献^[17]关于Ti掺杂ZnO电导率实验结果存在争议. 为了解决Ti掺杂ZnO吸收光谱实验结果和电导率实验结果的分歧, 本文建立了与文献^[15, 16]和文献^[17]掺杂量相近的Ti掺杂ZnO超胞模型, 并对所有模型进行几何结构优化和能量计算, 对掺杂体系的带隙、吸收光谱电导率进行了研究. 计算结果与文献^[15]的实验结果相符合, 并合理解释了Ti掺杂ZnO吸收光谱和电导率实验结果存在的分歧, 计算结果对Ti掺杂ZnO光电功能材料的设计和制备有一定的理论指导作用.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

本文构建了与实验浓度^[15-17]相近的三种模型, 对三种模型的电子结构和吸收光谱进行了计算, 并对三种模型的带隙、吸收光谱和导电性进行了分析. 模型分别为未掺杂的ZnO($2 \times 3 \times 3$)超胞模型, 一个Ti原子替换一个Zn原子的($4 \times 3 \times 2$)Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O超胞模型和一个Ti原子替换一个Zn原子的($2 \times 3 \times 3$)Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O超胞模型. 对应的原子百分数分别为0, 1.04 at%, 1.39 at%. 构建模型如图1所示, 黑色代表Zn原子, 白色代表O原子, 灰色代表Ti原子.

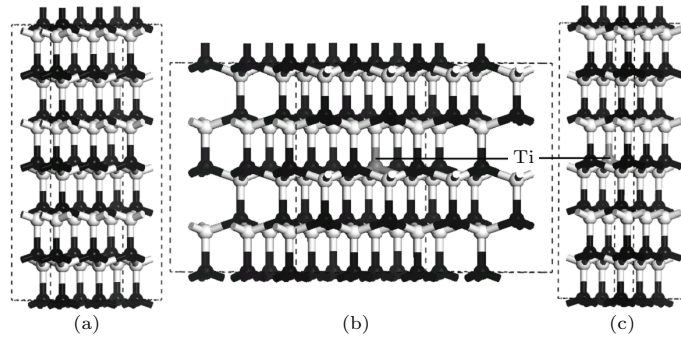


图1 理论模型 (a) 未掺杂 ZnO; (b) $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$; (c) $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$

Fig. 1. Theoretical model for (a) un-doped ZnO; (b) $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$; (c) $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$.

2.2 计算方法

本文采用 CASTEP (Material Studio 8.0, MS) 软件中的自旋极化密度泛函理论 (DFT) 框架下的平面波超软赝势 GGA+ U 方法, 用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行描述. 对所有模型进行了几何结构优化和能量计算. 其次, 由于传统的密度泛函理论计算 (LDA 或 GGA) 是一种基态理论, 并不能精确地用来描述掺杂过渡族元素氧化物的带隙. 在 MS 软件中, 可以通过引入能够描述原子间强相关作用项来替换 LDA 或 GGA 的计算, 即在模型中通过 Hubbard 参数 U (排斥能) 来描述这种强相关作用, 称为 (LDA+ U 或 GGA+ U) 方法. GGA+ U 方法能够比较精确地描述掺杂过渡族元素氧化物的带隙. 本文采用 GGA+ U 方法进行计算, 对掺杂体系中 Zn 的 3d 态和 O 的 2p 态分别取 5.5, 8.0 eV [18], Ti 的 3d 态采用 MS 软件默认的 $U = 2.5$ eV [19]. 经能量计算尝试后发现, 掺杂体系带隙与实验结果 [15] 相符合. 把每个原子平面波能量的精度设为 1.0×10^{-5} eV, 作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa, 公差偏移为 1.0×10^{-4} nm, 截断能为 340 eV, $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$ 超胞模型和 $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$ 超胞模型布里渊区 K 点选取分别为 $4 \times 3 \times 2$, $2 \times 3 \times 2$, 用于构建赝势的价电子组态分别为 Zn $3d^{10}4s^2$, Ti $3d^24s^2$ 和 O $2s^22p^4$.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和稳定性分析

所有模型几何结构优化后, 体系折合的晶格常数、总能量、总体积和形成能见表 1. 从表 1 中看

出, 未掺杂纤锌矿 ZnO 的晶格常数 $a = 0.3298$ nm 和 $c = 0.5318$ nm, 与实验测量的 $a = 0.3250$ nm 和 $c = 0.5205$ nm [20] 非常接近, 最大偏差小于 2%. 本文使用的 Mulliken 方法计算了轨道电荷分布, 结果表明, 掺杂体系 $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$ 超胞模型和 $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$ 超胞中, Ti $3d^24s^2$ 价电子组态中 d 轨道电荷转移趋近 +2, 所以, 我们认为 Ti 掺杂在 ZnO 中的化合价为 +2, Ti 以 Ti^{2+} 离子的形式存在. 在本文限定的掺杂量范围内, 与未掺杂纤锌矿 ZnO 的晶格常数相比, Ti^{2+} 离子的掺杂量越增加, 掺杂体系纤锌矿 ZnO 的晶格常数在 a 和 c 轴方向越变大、体积越变大. 由于 Ti^{2+} 离子半径 (0.086 nm) 比 Zn^{2+} (0.074 nm) 的离子半径大, 使其掺杂体系的晶格常数变大, 掺杂体系的体积变大. 同时, 折合后体系总能量增大, 体系稳定性下降.

表 1 几何结构优化后体系的物理参数

Table 1. The physical parameters of undoped and Ti doped ZnO by geometry optimizing.

类型	a /nm	c /nm	V /nm ³	E /eV	E_f /eV
ZnO	0.3298	0.5318	0.05000	-4295	—
$Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$	0.3298	0.5329	0.05014	-4290	2.802
$Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$	0.3302	0.5334	0.05032	-4238	2.933

为了判断 Ti 原子掺入 ZnO 体系的难易程度和掺杂体系的稳定性, 本文计算了 Ti 掺杂 ZnO 体系的形成能. 掺杂体系形成能 E_f 的公式 [21] 为

$$E_f = E_{ZnO:Ti} - E_{ZnO} - \mu_{Ti} + \mu_{Zn}, \quad (1)$$

式中, $E_{ZnO:Ti}$ 是 Ti 掺杂 ZnO 超胞体系总能量; E_{ZnO} 是与掺杂体系相同大小的未掺杂 ZnO 超胞体系总能量; μ_{Ti} , μ_{Zn} 分别是 Ti 和 Zn 最稳定 (基态) 金属相的每个分子的能量, 即温度 $T = 0$ 时的化学势. 形成能计算结果列于表 1. 从表 1 可以看

出, 在掺杂量为1.04 at%—1.39 at%的范围内, Ti掺杂量越增加, 掺杂体系形成能越大, 掺杂越难, 稳定性越下降. 这与总能量的分析结果相符合.

3.2 布居值分析

布居值是分析离子键或者共价键强弱的常用参数^[22]. 布居值越大, 共价键越强, 布居值越小, 离子键越强. 本文中, $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$ 超胞各方向的Ti—O键长和布居值和 $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$ 超胞各方向的Ti—O键长和布居值计算结果列于表2. 从表2可以看出, Ti掺杂量越增加, 平行于c轴方向, 掺杂体系布居值变小, Ti—O键长变长; 垂直于c轴方向, 掺杂体系布居值变小, Ti—O键长变长. 计算结果表明, 掺杂体系共价键变弱, 离子键增强, Ti—O键长变长.

表2 掺杂体系的布居值与键长

Table 2. The population and bond length of Ti doped ZnO.

类型	键的方向	布居值	键长/nm
$Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$	Ti—O(//c)	0.55	0.1853
	Ti—O(\perp c)	0.53	0.1857
$Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$	Ti—O(//c)	0.52	0.1861
	Ti—O(\perp c)	0.51	0.1866

3.3 差分电荷密度分析

差分电荷密度图可以形象地观察到掺杂前后的原子之间相互作用强弱情况. Ti掺杂后ZnO体系(002)晶面(即垂直于c轴方向)的差分电荷密度分布如图2(a)和图2(b)所示. 从图2(a)和图2(b)

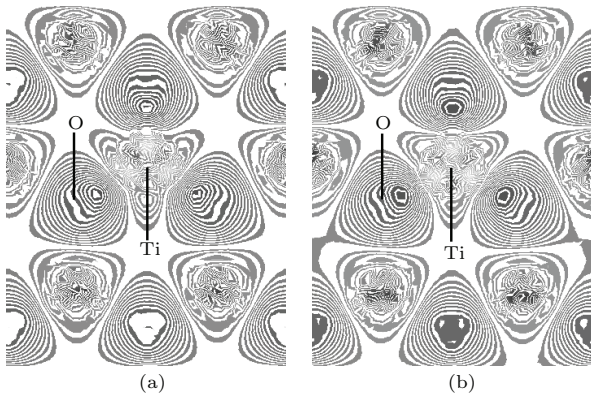


图2 差分电荷密度分布图 (a) $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$; (b) $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$

Fig. 2. Electron density differences for (a) $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$; (b) $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$.

可以看出, 掺杂体系 $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$ 超胞的Ti—O原子之间的电子云明显比 $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$ 超胞的Ti—O原子之间的电子云重叠增强. 计算结果表明, Ti掺杂量越增加, 掺杂体系共价键减弱、离子键增强、Ti—O键长变长. 计算结果与布居值分析结果相符合.

3.4 体系电子结构分析

计算得出未掺杂ZnO($2 \times 3 \times 3$)超胞电子结构分布如图3(a)所示. 在图中费米能级为能量零点, 以下类同. 未掺杂ZnO超胞采用GGA+U方法修

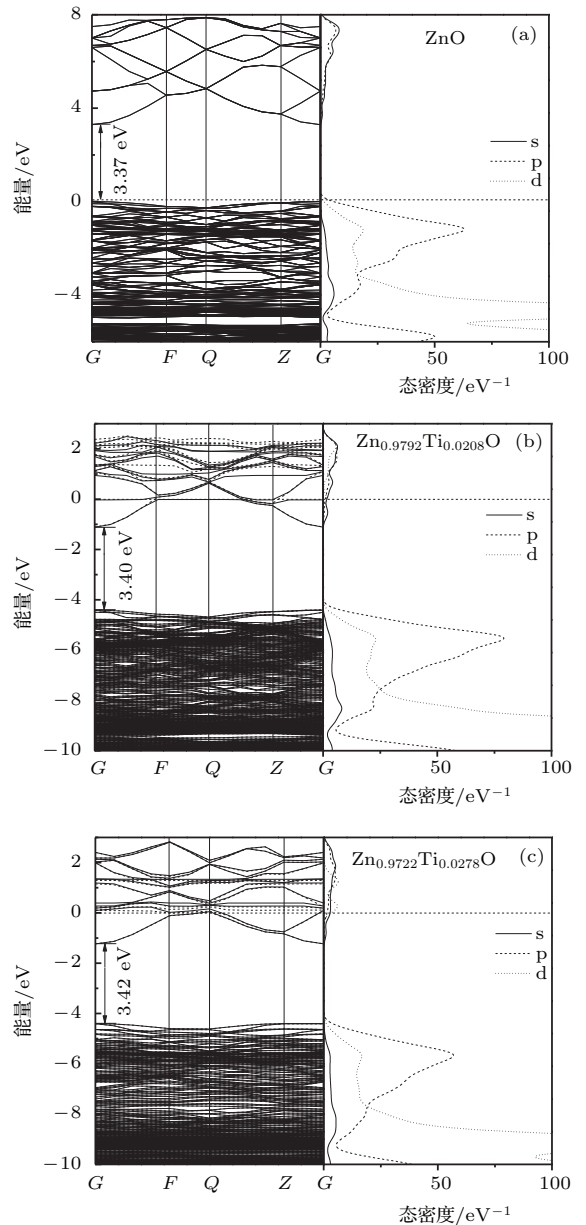


图3 电子结构分布图 (a) ZnO; (b) $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$; (c) $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$

Fig. 3. Electron structure. (a) ZnO; (b) $Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O$; (c) $Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O$.

正带隙后, 未掺杂 ZnO 带隙约为 $E_g = 3.37$ eV, 这与实验结果^[23]相符合. 计算结果表明, 未掺杂 ZnO 采用 GGA+ U 的方法修正带隙是合理的. 由图 3(a) 可看出, 未掺杂 ZnO 导带是由 s 态和 p 态杂化耦合形成的, d 态对导带并无贡献, s 态决定导带底的位置; 价带是由 s, p 和 d 态杂化耦合形成的, p 态决定价带顶的位置.

计算得出 $\text{Zn}_{0.9792}\text{Ti}_{0.0208}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.0278}\text{O}$ 超胞的能带结构分布如图 3(b) 和图 3(c) 所示. $\text{Zn}_{0.9792}\text{Ti}_{0.0208}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.0278}\text{O}$ 超胞分波态密度如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 结合图 3(b), (c) 和图 4(a), (b) 可以看出, Ti 掺杂后, 掺杂体系导带主要由 Zn-4s, Zn-3p, O-2p 和 Ti-3d 电子态杂化耦合形成的, 导带底主要由 Zn-4s 态来决定; 掺杂体系价带主要由 Zn-3d, Zn-4s, O-2p 和 Ti-3d 电子态杂化耦合形成的, 价带顶主要由 O-2p 态来决定, 导带底与价带顶间距形成带隙.

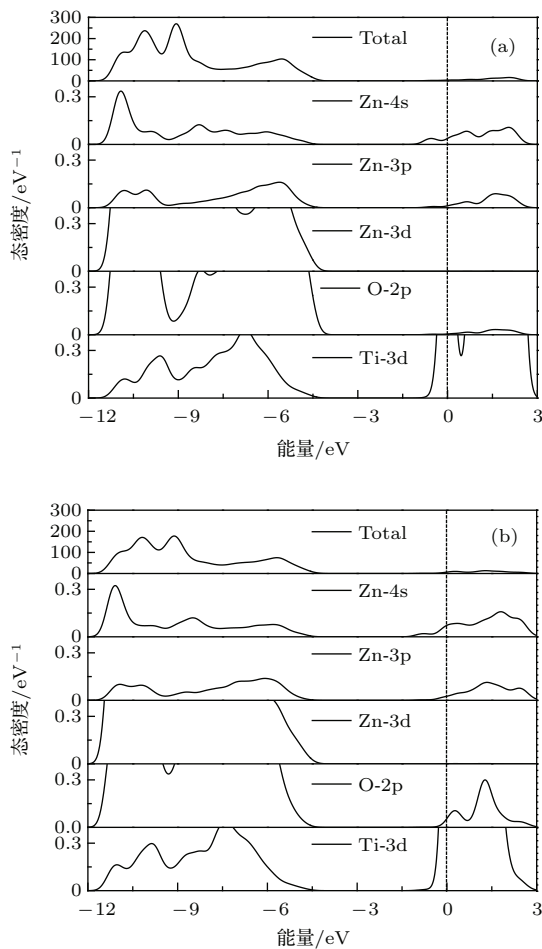


图 4 掺杂体系的分波态密度分布 (a) $\text{Zn}_{0.9792}\text{Ti}_{0.0208}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.0278}\text{O}$
 Fig. 4. The partial density of states for (a) $\text{Zn}_{0.9792}\text{Ti}_{0.0208}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.0278}\text{O}$.

从图 3(a)—(c) 的能带结构分布可以看出, 未掺杂 ZnO 超胞、 $\text{Zn}_{0.9792}\text{Ti}_{0.0208}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.0278}\text{O}$ 超胞的带隙分别约为 3.37, 3.40 和 3.42 eV. 计算结果表明, 掺杂体系的带隙变宽, 并且, Ti 掺杂量越增加, 掺杂体系的带隙越变宽. 计算结果与 3.2 节和 3.3 节的 Ti 掺杂量越增加掺杂体系 Ti—O 键长越变长相符合. 计算结果与实验结果变化趋势^[15]相符合. 接下来的 3.5 节会详细分析掺杂体系带隙变宽的机理.

3.5 带隙变宽机理分析

比较图 3(a) 和图 3(c) 可看出, 与未掺杂 ZnO 超胞相比, Ti 掺杂后, 在导带中 Ti-3d 态、Zn-4s 态、Zn-3p 态和 O-2p 态存在着杂化耦合作用, 使得 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.0278}\text{O}$ 超胞的 Zn-4s 态移动到能量为 -1.30 eV 处, 由于 Zn-4s 态决定导带底, 所以 Ti 掺杂导致导带下降.

价带向高能方向或者低能方向移动取决于各原子态之间反键或者成键的相互作用. 若 p-d 反键相互作用增强使价带向高能方向移动, 反之使价带向低能方向移动; 若 d-d 成键相互作用增强使价带向低能方向移动, 反之使价带向高能方向移动. 不同的掺杂体系, K 点的分布方式也是不同的. 为了得到掺杂前后体系 p-d 反键与 d-d 成键总的量子态数目大小变化情况, 首先, 本文计算了 $2 \times 3 \times 3$ 未掺杂 ZnO 超胞模型和 $2 \times 3 \times 3$ Ti 掺杂 ZnO 超胞模型的态密度, 如图 5(a) 和图 5(b) 所示. 由 Origin8.0 软件分别对图 5(a) 和图 5(b) 的 Zn-3d 态、O-2p 态和 Ti-3d 态分波态密度杂化区域分别进行积分运算. 最后, 把 d-d 态、p-d 态杂化区域再分别进行叠加运算, 计算结果列于表 3. 根据表 3 可知, ZnO 对应的总量子态数减去 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.0278}\text{O}$ 对应的总量子态数, 结果得出, d-d 态的相互杂化耦合作用相对减少的总量子态数目为 9, p-d 态的相互杂化耦合作用相对减少的总量子态数目为 13. 由上述计算结果比较可知, Ti 掺杂量越增加, p-d 态的相互杂化耦合作用总的相对减少量子态数目要比 d-d 态的相互杂化耦合作用总的减少量子态数目多, 即 p-d 反键相互作用的总量子态数目减小的速度比 d-d 成键相互作用总的量子态数目减小的速度快. 因此, Ti 掺杂后, 使得价带越向低能方向移动, 价带顶向低能方向移动 4.43 eV.

综上所述, 导带和价带都向低能方向移动, 但是, Ti 掺杂后, 掺杂体系价带向低能方向移动的距离要大于导带向低能方向移动的距离, 所以, Ti 掺杂后, 掺杂体系带隙变宽, 这与带隙的分析结果相符合.

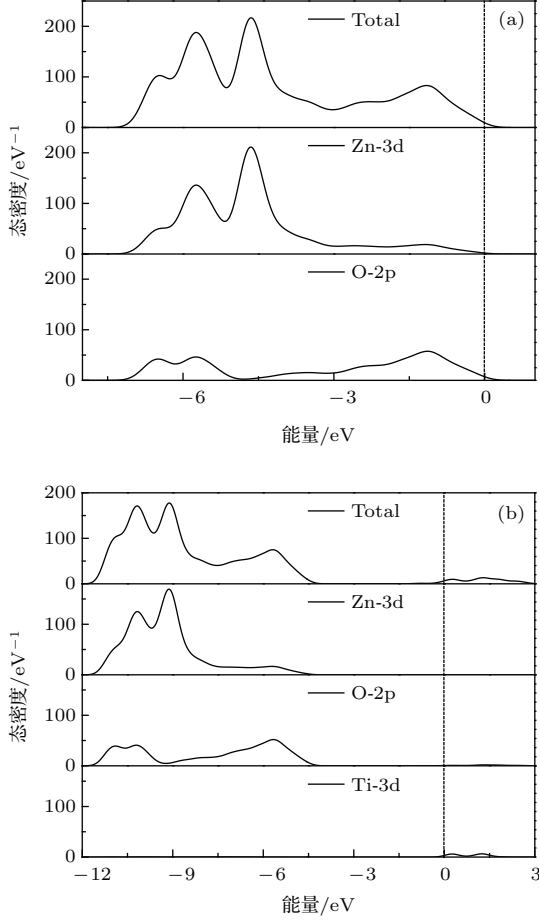


图5 态密度分布 (a) ZnO; (b) Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O
Fig. 5. The density of states for (a) ZnO; (b) Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O.

表3 掺杂体系总的量子态数目

Table 3. The number of quantum states of the doping systems.

类型	d-d 成键 量子态数目	p-d 反键 量子态数目
Zn _{0.9792} Ti _{0.0208} O	356	540
Zn _{0.9722} Ti _{0.0278} O	345	527

3.6 吸收光谱分析

电磁波在介质中传播, 当需要考虑吸收的影响时, 介电函数要用复数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中, 介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$, 可以用 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$

描述晶体的光学性质, 也可以用 $n(\omega)$ 和 $k(\omega)$ 来描述晶体的光学性质. 利用 K-K (Kramers-Kronig) 色散关系可求出半导体的光学常数, 吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以用 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |\mathbf{M}_{CV}(\mathbf{k})|^2 \times \delta(E_C^k - E_V^k - \hbar\omega) d^3k, \quad (2)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 = \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

式中, BZ 表示为第一布里渊区, 下角标 C 和 V 分别表示导带和价带, \hbar 为普朗克常量, k 为倒格矢, ω 为角频率, $|\mathbf{M}_{CV}(\mathbf{k})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, E_C^k 和 E_V^k 分别是导带底和价带顶上的能级.

本文分别计算得出未掺杂 ZnO, Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞体系的吸收光谱分布如图 6 所示. 由图 6 可知, 两种掺杂体系与未掺杂 ZnO 的吸收光谱分布相比较, 在波长为 250—400 nm 范围内, 两种掺杂体系吸收光谱均发生了蓝移现象, 同时, Ti 掺杂量越增加, 掺杂体系吸收光谱蓝移越显著, 吸收强度越减小. 计算结果与实验结果变化趋势^[15] 相符合. 计算结果对 Ti 掺杂 ZnO 短波长光学器件的设计和制备有一定的理论指导作用.

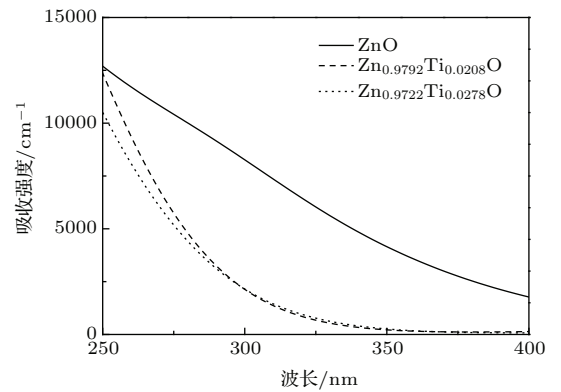


图6 未掺杂 ZnO 和掺杂体系的吸收光谱分布
Fig. 6. The absorption spectra of undoped ZnO and Ti doped ZnO.

3.7 n 型简并化分析

文献^[24] 报道, ZnO 掺杂体系形成 n 型简并化半导体的临界浓度可由 (2) 式来推导

$$a_H n_c^{1/3} = 0.2, \quad (5)$$

式中, a_H 是玻尔半径为 2.03 nm^[25], n_c 是 n 型简并化半导体的临界浓度. 把已知数据代入 (2) 式中, 计算得出 $n_c = 9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 本文中, Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞体浓度分别设 N_1 和 N_2 (体浓度指掺杂的原子个数均分别除以几何优化后掺杂体系总体积得到的结果), Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞几何结构优化后, 通过计算得出二者的体浓度分别约为 $0.83 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.10 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 掺杂体系的电离杂质浓度均超过 n 型简并化半导体的临界浓度 n_c , 均发生了莫特相变, 属于高掺杂浓度.

3.8 有效质量和电子浓度分析

电子有效质量的表达式为:

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}^2}, \quad (6)$$

式中, m_n^* 是导带底电子有效质量, \mathbf{k} 为波矢, $E(\mathbf{k})$ 为波矢 \mathbf{k} 处所对应的能量, h 为普朗克常数. 由图 3(b) 和图 3(c) 能带结构沿 G 方向对能量曲线求二阶导数, 将求导结果和已知数据代入 (6) 式中, 计算得到 Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞的电子有效质量分别约为 $m_{n1}^* = 3.82 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 和 $m_{n2}^* = 5.42 \times 10^{-31} \text{ kg}$. 结果表明, 在掺杂量为 1.04 at%—1.39 at% 的范围内, Ti 掺杂量越增加, 掺杂体系电子有效质量越增加. 在图 4(a) 和图 4(b) 掺杂体系总态密度中, 分别对总态密度图中导带底到费米能级之间的曲线进行积分运算, 用积分结果分别除以对应的几何优化后掺杂体系的总体积, 结果得出 Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞电子浓度分别约为 $n_1 = 1.76 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $n_2 = 2.33 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 在掺杂量为 1.04 at%—1.39 at% 的范围内, Ti 掺杂量越增加, 掺杂体系电子浓度越增加. 计算结果与实验结果^[15] 相符合.

3.9 迁移率和电导率分析

电子迁移率的表达式为

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}, \quad (7)$$

式中, μ_i 是电子迁移率, q 是基本电荷量, τ_i 是弛豫时间. $\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}$, 其中, τ_i 与电离杂

质浓度 N_i 成反比, 与温度 T 的 3/2 次方成正比. 把已知数据代入 (7) 式中, 然后 Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞的电子迁移率比值约为 $\mu_1/\mu_2 \approx 1.75$. 结果表明, 在掺杂量为 1.04 at%—1.39 at% 的范围内, Ti 掺杂量越增加, 掺杂体系电子迁移率越减小. 计算结果与实验结果^[15] 变化趋势相符合, 与半导体常规理论^[28] 相符合.

电子电导率的表达式为

$$\delta_i = n_i q \mu_i, \quad (8)$$

式中, δ_i 为电导率, 把已知数据代入 (8) 式中, 计算得出 Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞的电子电导率比值约为 $\delta_1/\delta_2 \approx 1.32$. 结果表明, 在掺杂量为 1.04 at%—1.39 at% 的范围内, Ti 掺杂量越增加, 掺杂体系电子电导率越减小. 根据 (8) 式可以看出, 电导率不仅与迁移率有关, 而且与自由电子浓度有关, 电导率的变化是由自由电子浓度和迁移率二者的共同作用所决定的. 计算结果表明, Ti 掺杂量越变大, 掺杂体系迁移率的变化比电子浓度变化得快. 所以, Ti 掺杂量越变大, 电导率越小. 计算结果与实验结果^[15] 相符合.

3.10 电离能和 Bohr 半径分析

电离能和 Bohr 半径的表达式为

$$E_i = \frac{m_n^* E_0}{m_0 \varepsilon_r^2}, \quad (9)$$

$$a = \frac{\varepsilon_r m_0 a_0}{m_n^*}, \quad (10)$$

其中, m_0 是自由电子的质量, E_0 是类氢原子基态电子的电离能为 13.6 eV, ε_r 是 ZnO 的相对介电常数为 8.66^[26]. 由 (9) 式和 (10) 可知, 电离能与有效质量成正比, Bohr 半径与有效质量成反比. 所以, Ti 掺杂量越增加, Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞体系导带底电子的有效质量越增大, 电离能越增大, Bohr 半径越减小, Zn_{0.9792}Ti_{0.0208}O 和 Zn_{0.9722}Ti_{0.0278}O 超胞体系 n 型导电越不容易. 这与电导率的分析结果相一致.

4 存在问题分析

带隙与温度之间的经验公式^[27]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (11)$$

式中, $E_g(T)$ 是温度为 T K 时的带隙; $E_g(0)$ 是温度为 0 K 时的带隙; α , β 是温度系数. 对于未掺杂 ZnO 而言, $E_g(0) = 3.378$ eV, $\alpha = 1 \times 10^3$ eV/K, $\beta = 900$ K^[27]. 由(11)式可知, 温度对掺杂体系带隙的变化有一定的影响, 温度越高, 带隙越小. 文献[15]中, Ti 掺杂 ZnO 体系采用的实验温度为 200 °C, 而文献[16]中的实验温度为 1350 °C, 后者的实验温度高于前者的实验温度, 从而导致实验[16]中的带隙宽度小于实验[15]中的带隙宽度. 所以, 二者在相近掺杂量的条件下, 掺杂体系的吸收光谱实验结果相悖, 主要原因是实验温度不同引起的. 研究表明, 要想实现 Ti 掺杂在 ZnO 中带隙变宽, 掺杂体系吸收光谱发生蓝移现象, 除了控制掺杂量外, 同时, 控制掺杂体系在低温范围内更有利.

同理, 由于文献[17]中实验温度为 700 °C, 比文献[15]中的实验温度 200 °C 高很多. 根据半导体物理学常规理论^[28]可知, 由于二者都是本征激发温度的条件下, 本征激发温度越增加, 掺杂体系中大量本征载流子的产生远远超过迁移率减小对电阻率的影响^[28]. 所以, 文献[17]中掺杂体系电阻率比文献[15]中的小. 二者电导率发生争议的主要原因是环境温度不同引起的. 研究表明, Ti 掺杂在 ZnO 中, 要想获得不同大小的电导率, 除了控制掺杂量外, 同时, 还应控制掺杂体系的实验温度.

本文的模拟计算默认温度为 0 K, 而文献[15—17]的掺杂体系实验温度都高于 0 K. 由于软件性能条件的限制, 无法实现与实验相近的温度范围, 但是, 本文在低温的环境下, 这对设计和制备新型 Ti 掺杂 ZnO 新型半导体材料, 获得可以应用在低温端的温差发电功能材料有一定的理论指导作用.

5 结 论

本文采用密度泛函理论框架下的 GGA+ U 方法分别对所有模型进行了几何结构优化和能量计算. 对掺杂体系的晶格结构和稳定性、差分电荷密度、电子结构、吸收光谱分布和导电性进行了分析. 得到了如下结论: 在本文限定的掺杂量为 1.04 at%—1.39 at% 的范围内, Ti 掺杂量越增加, 体系晶格常数越增大, 体积越增大, 总能量越增大, 体系形成能越增大, 结构越不稳定, 掺杂越不容易; 与未掺杂 ZnO 相比, Ti 掺杂量越增加, 掺杂体系 Ti—O 键变长, 布居值变小, 共价键减弱, 离子键增

强, 电子有效质量越增加, 电子浓度越增加, 电子迁移率越减小, 电子电导率越减小, 掺杂体系导电性能越差, 掺杂体系的带隙越变宽, 吸收光谱分布蓝移越显著. 最后, 对 Ti 掺杂 ZnO 体系吸收光谱和导电性存在的争议进行了合理解释. 计算结果与实验结果^[15]相符合. 这对设计和制备 Ti 掺杂 ZnO 光电功能材料有一定理论参考价值.

参考文献

- [1] Salmani E, Benyoussef A, Ez-Zahraouy H, Saidi E H, Mounkachi O 2012 *Chin. Phys. B* **21** 106601
- [2] Gao L, Zhang J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4536
- [3] Yao Y H, Cao Q X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 124205
- [4] Lin Y C, Hsu C Y, Hung S K, Wen D C 2013 *Ceram. Int.* **39** 5795
- [5] Zhong Z Y, Zhang T 2013 *Mater. Lett.* **96** 237
- [6] Ye Z Y, Lu H L, Geng Y, Gu Y Z, Xie Z Y, Zhang Y, Sun Q Q, Ding S J, Zhang D W 2013 *Nano Res. Lett.* **8** 1
- [7] Zhao W, Zhou Q, Zhang X, Wu X 2014 *Appl. Surf. Sci.* **305** 481
- [8] Huang M C, Wang T H, Cheng S H, Lin J C, Lan W H, Wu C C, Chang W S 2014 *Nano Nanotech. Lett.* **6** 210
- [9] Sridhar R, Manoharan C, Ramalingam S, Dhanapandian S, Bououdina M 2014 *Spectrochim. Acta Part A* **120** 297
- [10] Lee S, Lee Y, Kim D Y, Kang T W 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 064102
- [11] Lin J C, Huang M C, Wang T H, Wu J N, Tseng Y T, Peng K C 2015 *Mater. Express* **5** 153
- [12] Mahdavi A, Nadjafikhah M, Toomanian M 2015 *Solid State Commun.* **218** 45
- [13] Weng Z, Huang Z, Lin W 2012 *Physica B* **407** 743
- [14] Xiong Z H, Jiang F Y 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 1500
- [15] Bergum K, Fjellvåg H, Nilsen O 2015 *Appl. Surf. Sci.* **332** 494
- [16] Akilan T, Srinivasan N, Saravanan R 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **30** 381
- [17] Chung J L, Chen J C, Tseng C J 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 535
- [18] Guo S Q, Hou Q Y, Zhao C W, Mao F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 107101 (in Chinese) [郭少强, 侯清玉, 赵春旺, 毛斐 2014 物理学报 **63** 107101]
- [19] Anisimov V V, Zaanen J, Andersen K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [20] Mapa M, Thushara K S, Saha B, Chakraborty P, Janet C M, Viswanath R P, Nair C M, Murty K V G K, Gopinath C S 2009 *Chem. Mater.* **21** 2973
- [21] Li M, Zhang J, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **527** 63
- [22] Sun C Q 2003 *Prog. Mater. Sci.* **48** 521
- [23] Ju J, Wu X M, Zhuge L J 2012 *Int. J. Mod. Phys. B* **22** 5279
- [24] Roth A P, Webb J B, Williams D F 1981 *Solid State Commun.* **39** 1269

- [25] Pires R G, Dickstein R M, Titcomb S L, Anderson R L 1990 *Cryogenics* **30** 1064
- [26] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *J. Phys. Rev. B* **73** 205203
- [27] Ursaki V V, Tiginyanu I M, Zalamai V V, Rusu E V, Emelchenko G A, Masalov V M, Samarov E N 2004 *Phys. Rev. B* **70** 155204
- [28] Lu E K, Zhu B S, Luo J S 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p103 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 1998 半导体物理 (西安: 西安交通大学出版社) 第 103 页]

Photoelectric properties of Ti doped ZnO: First principles calculation*

Qu Ling-Feng¹⁾ Hou Qing-Yu^{1)3)†} Xu Zhen-Chao¹⁾ Zhao Chun-Wang¹⁾²⁾

1) (College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (College of Arts and Sciences, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

3) (Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings, Hohhot 010051, China)

(Received 14 April 2016; revised manuscript received 26 May 2016)

Abstract

Nowadays, the studies on absorption spectra and conductivities of Ti doped ZnO systems have presented distinctly different experimental results when the atom fraction of impurity increases in a range from 1.04 at% to 1.39 at%. To solve this contradiction, all calculations in this paper are carried out by the CASTEP tool in the Materials Studio software based on the first-principals generalized gradient approximation (GGA) plane wave ultra-soft pseudopotential method of the density functional theory. The supercell geometric structures of ZnO, $\text{Zn}_{0.9792}\text{Ti}_{0.208}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ti}_{0.278}\text{O}$ systems are used as the calculation models. For all the geometry optimization models, the band structures, densities of states, electron density differences, population and absorption spectra are calculated by the method of GGA+*U*. The results show that with the Ti doping amount increasing from 1.04 at% to 1.39 at%, the lattice parameters and also the volume of the doping system increase. The higher the total energy of the doping system, the higher the formation energy of the doping system is, thereby making doping difficult and lower stability of the doping system. The increase of Ti-doping concentration weakens the covalent bond, but strengthens the ionic bond. As the Ti substitutional doping concentration increases, the Mulliken bond populations decrease, but bond lengths of Ti—O increase for the doping system. Meanwhile, the higher the Ti doping content, with all the doping systems converted into n-type degenerate semiconductor the wider the band gap of the doping system will be and the more significant the blue shift of absorption spectra of Ti-doped ZnO systems. In this paper the mechanism of band gap widening is reasonably explained. In addition, the higher the Ti doping content, the higher the electronic effective mass of doping systems is the higher the electronic concentration of doping systems, the lower the electronic mobility of doping systems is. The lower the electronic conductivity of doping systems, the worse the doping systems conductivity is. The calculation results of absorption spectrum and conductivity of Ti-doped ZnO system are consistent with the experimental data. And the contradiction between absorption spectrum and conductivity of Ti-doped ZnO system in experiment is explained reasonably by temperature effect. In this paper, the comprehensive optical and electrical properties of Ti-doped ZnO systems are calculated by first-principals GGA+*U* method. And these results may improve the design and the preparation of photoelectric functional materials for Ti-doped ZnO at quite a low temperature.

Keywords: Ti doped ZnO, absorption spectra, conductivity, first-principals

PACS: 72.10.-d, 72.15.-v, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.65.157201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 11272142).

† Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com