

文章编号: 1000-7032(2013)09-1135-09

Zn 空位及 Cu 掺杂对 ZnTe 电子结构及光学性质的影响

李清芳¹, 胡 舸^{1*}, 姚 靖¹, 张 双¹, 魏 胜¹, 封文江²

(1. 重庆大学化学化工学院 化学系, 重庆 400044;

2. 沈阳师范大学 物理科学与技术学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 利用基于密度泛函理论框架下的平面波赝势法和广义梯度近似, 计算分析了 ZnTe 结构本体、掺入杂质 Cu($\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$) 及 Zn 空位 ($\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$) 体系的晶格常数及缺陷形成能, 得到了不同体系的态密度、能带结构、集居数、介电函数、损失函数、吸收光谱、光电导率、复折射率及反射率。结果表明, 掺杂 Cu 和 Zn 空位对 ZnTe 的晶胞参数、能带结构以及光学性质都产生了一定程度的影响。由于空位及杂质能级的引入, 缺陷体系体积减小, 晶胞参数也产生了一定的改变, 同时缺陷体系禁带宽度减小并给受主能级价带顶提供 n 型导电性; 此外, 缺陷体系吸收光谱产生红移, 电子在可见光区的跃迁明显增强并出现介电峰, 改善了 ZnTe 的光学性质。

关键词: ZnTe; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号: O64

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133409.1135

Effects of Zn Vacancy and Cu-doping Impurity on Electronic Structure and Optical Properties in ZnTe

LI Qing-fang¹, HU Ge^{1*}, YAO Jing¹, ZHANG Shuang¹, WEI Sheng¹, FENG Wen-jiang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

* Corresponding Author, E-mail: cqdxhuge@163.com

Abstract: Calculation and detailed analysis were carried out to investigate the lattice parameter and defect formation energy of perfect zinc blend ZnTe, that with impurity Cu ($\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$) and that with Zn vacancies ($\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$) using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on density function theory and generalized gradient approximation. We obtained the band structure, density of states, Mulliken populations, dielectric function, absorption spectrum, refractive index, reflectivity, optical conductivity and loss function of the three systems. The results show that Zn vacancy and Cu impurity have certain influence on the lattice parameters, energy band structure and optical properties. The volumes of defect systems decrease and the lattice parameters are changed to some extent compared to perfect ZnTe. The band gap decreases, providing a n-type conductivity to the top of the valence band of the acceptor levels due to the vacancy and introduction of impurity level. Moreover, the optical properties of ZnTe are improved as the absorption spectra show a remarkable redshift and the electron transition of the defect systems in the visible region are enhanced apparently accompanied with appearance of dielectric peaks.

Key words: ZnTe; first-principles; electronic structure; optical property

收稿日期: 2013-04-24; 修订日期: 2013-07-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(CDJZR11220003); 辽宁省科技厅科学技术计划(2010220012)资助项目

作者简介: 李清芳(1987-), 女, 湖北巴东人, 主要从事计算化学、分析化学、化学动力学研究。

E-mail: cqdxlqf@163.com, Tel: (023)65106756

1 引 言

ZnTe 为立方闪锌矿结构的 II-VI 族化合物半导体材料,禁带宽度为 2.26 eV,可重掺杂^[1]。ZnTe 在光敏陶瓷、压电器件及太阳能电池材料等诸多领域具有广阔的应用前景,受到了国内外各研究领域的重视^[2-3]。近 10 年来,人们一直致力于研究 ZnTe 的电子结构和光学性质,以设计新型半导体材料。K. B. Joshi 等^[4]采用经验赝势方法与康普顿计算方法研究了 ZnTe 的电子能带结构、电子动量密度分布及其能带分解自相关函数。X. H. Zhou 等^[5]采用从头计算法研究了 3d 过渡金属 Cr、Mn 掺杂的 ZnTe 薄膜的电子结构和磁学性质。N. G. Szewacki 等^[6]采用从头计算方法研究了 MnTe、ZnTe 和 ZnMnTe 的结构特性,结果表明,闪锌矿比纤锌矿稳定。Y. Uspenskiia 等^[7]采用 TB-LMTO 方法计算研究了掺 V、Cr、Mn、Fe 和 Co 的 ZnTe 的电子结构和磁学性质,其结构表明掺杂过渡金属对 ZnTe 的铁磁和反铁磁稳定性造成了很大影响。C. Tablero 等^[8]计算研究了 O 掺杂 ZnTe 的总电子能,进而获取了其电子电离能。尽管人们对 ZnTe 结构本体及 ZnTe 掺杂体系的电子结构和光学性质的研究已取得了一定的成果,然而却很少有人研究 ZnTe 空位缺陷以及 Cu 掺杂超晶胞的微观结构及性能。本文中采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法,对 ZnTe 结构本体、Zn 空位及 Cu 掺杂 3 种超晶胞进行结构优化处理,计算并详细分析了几种体系下 ZnTe 材料的缺陷形成能、态密度、能带结构、集居数、介电函数、损失函数、吸收光谱、光电导率、复折射率及反射率,以期揭示 Zn 空位及掺 Cu 对 ZnTe 电子结构和光学性质的影响。

2 计算方法和模型

2.1 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法(PWP)和广义梯度近似(GGA)对体系中的交换相关能进行计算处理,其中相关的算法已植入 Perdew-Burke-Ernzerh 机理于 CASTEP 中^[9]。由于 Zn3d¹⁰4s²、Te5s²5p⁴ 和 Cu3d¹⁰4s¹ 的能量相对较高,同时内层电子对材料的性质影响不大而外层电子又比较活泼,因此在计算中将其作为价电子层,视作价态处理。k 网格(k-mesh)大小为

4 × 4 × 4,平面波截止能量、原子间相互作用力收敛标准与能量收敛标准分别设为 400 eV、0.1 eV · nm⁻¹、1.0 × 10⁻⁵ eV · atom⁻¹,总应力张量减小到约 0.02 GPa。

对于缺陷体系,本文按照如下方程来计算的缺陷形成能(用 E^f 表示)^[10-11]:

$$E^f = E_{\text{def}} - E_{\text{bulk}} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \mu_{\alpha}, \quad (1)$$

其中, E_{def} 、 E_{bulk} 分别是缺陷超晶胞和理想超晶胞的能量, n_{α} 代表体系产生空缺缺陷需要移出或掺杂进的 α 原子的个数,相应的化学势用 μ_{α} 表示。

Zn 和 Te 的化学势的确定需取决于晶体生长条件,不能由总能量唯一确定,还需设定一定的边界条件,因此本文采用 $\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Te}} = E_{\text{ZnTe}}$ 来表示能量条件,其中 E_{ZnTe} 表示晶胞中一对原子的总能量。为了防止纯 Zn 的形成,则应有 $\mu_{\text{Zn}} \leq \mu_{\text{Zn}}(\text{bulk})$,其中 $\mu_{\text{Zn}}(\text{bulk})$ 表示单个六边形封闭结构的锌原子的总能量。根据上述限定条件不难看出,富锌条件下的 ZnO 中的 Zn 原子的化学势就满足关系 $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}}(\text{bulk})$,另一方面,也有 $\mu_{\text{Te}} \leq \mu_{\text{Te}}(\text{bulk})$,否则单个 Te 原子就要比 ZnTe 晶胞中 Te 原子更为稳定了,同时还可能形成 Te 单相。考虑到 ZnTe 的热稳定性条件,单晶的形成焓 $\Delta H(\text{ZnTe})$ 可由变量 μ_{Zn} 和 μ_{Te} 表示^[12]为:

$$\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Te}} = \Delta H(\text{ZnTe}), \quad (2)$$

则在富锌条件下,有 $\mu_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}$, $\mu_{\text{Te}} = \Delta H(\text{ZnTe}) - E_{\text{Zn}}$; 同样,对于复碲体系, $\mu_{\text{Te}} = E_{\text{Te}}$, $\mu_{\text{Zn}} = \Delta H(\text{ZnTe}) - E_{\text{Te}}$ 。

光学性质的计算需要密集均匀分布的 k 点网格,本文采用一个由 20 × 20 × 20 的 Monkhorst-Pack 点集成的布里渊区进行计算。采用介电函数来计算体系的光学性质,考虑到吸收的影响,介电函数用复数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述,因此,应用 Kramers-Krönig 关系,可推导出虚部 ε_2 和实部 ε_1 的表达式^[13-14]如下:

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

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(k)|^2}{[E_C(k) - E_V(k)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(k) - E_V(k)]^3 - \hbar^2\omega^2} \right\}, \quad (4)$$

式中, C, V 分别代表导带 (CB) 与价带 (VB), 对应于本征能 $E_C(k)$ 和 $E_V(k)$; e, ω 与 k 分别代表电子电荷、角频率与倒格矢; BZ 为第一布里渊区; $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 是动量跃迁矩阵元。

电子能量损失函数与介电常数直接相关, 其表达式^[14]为:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (5)$$

吸收光谱则采用如下方程^[15]进行计算:

$$I(\omega) = \sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

此外, 介电函数的实部 ε_1 和虚部 ε_2 还满足如下关系式^[14]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (7)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (8)$$

即为复折射率和介电函数的关系式, 可见用 n, k 也能描述体系的光学性质。采用该关系式还可得到 3 种晶系的复折射率。

光直接垂直入射到具有复折射率的介质中时, $n_1 = 1, n_2 = n + ik$, 可得到反射系数的表达式^[14]为:

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (9)$$

2.2 计算模型

ZnTe 是立方闪锌矿结构 (ZB), 属于 $F\bar{4}3m$ (216) 空间群, T_{2d} 对称系统。理想 ZnTe 晶胞单元中含 4 个 Zn 原子和 4 个 Te 原子, 晶胞参数为 $a = b = c = 0.6101 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。在本文中, 由于涉及到 Zn 空位缺陷与掺 Cu 体系的计算, 因此采用 $2 \times 1 \times 1$ 的 ZnTe 超晶胞来模拟所有

表 1 本征 ZnTe 与缺陷 ZnTe 体系的结构优化晶胞参数

Table 1 Optimized lattice parameters of perfect ZnTe and that with defect

	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	V/nm^3
ZnTe	1.259	0.620	0.620	90.00	90.00	90.00	0.48396
$\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$	1.223	0.611	0.611	90.00	90.00	90.00	0.45657
$\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$	1.241	0.618	0.618	90.00	90.00	90.00	0.47397

ZnTe 结构中, Zn、Te 原子各贡献 4 个成键电子形成极性共价键, 从 $2 \times 1 \times 1$ 的 ZnTe 超晶胞单元中去除中心 Zn 原子形成 Zn 空位, 缺陷使得局部电子密度分布发生变化, 这样就造成空缺周围离子结构弛豫, 从而改变了缺陷邻近原子之间键长和键强度。

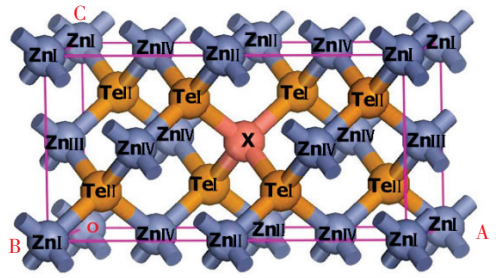


图 1 $2 \times 1 \times 1$ 缺陷 ZnTe 超晶胞结构。X: Zn 空位或掺杂原子 Cu。

Fig. 1 Supercell ($2 \times 1 \times 1$) of ZnTe with defect. X: Zn vacancy or impurity Cu.

的构型, 即含 16 个原子的晶胞单元^[16-17]。在 Zn 空位缺陷与掺 Cu 体系中, 正中心 Zn (0.5, 0.5, 0.5) 原子直接移除或用 Cu 原子取代, 并采用周期边界条件。此外, 如图 1 所示, 根据具体情况, 将 Zn 原子分为四类^[17]: Zn I ($2 \times 1 \times 1$ 超晶胞顶角 Zn 原子)、Zn II (OA 方向中点 Zn 原子)、Zn III (面 OBC 及平行面面心 Zn 原子) 和 Zn IV (其他 Zn 原子); 而 Te 原子则分为两类: Te I (空位四周最近邻 Te 原子) 和 Te II (其他 Te 原子)。

3 结果与讨论

3.1 结构性能

对 3 种体系超晶胞进行结构优化, 可得到体系的稳定结构。表 1 总结了 3 种体系的晶胞参数。可以看出, $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 的体积略小于 ZnTe 的, 这是 Zn 空位缺陷引起的; 而 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 的体积减小则是由于 Cu、Zn 原子间微小的原子半径差异引起的, 即几何结构优化后的 Te、Cu 原子间距离相对 Te、Zn 原子间距离更近一些。

图 2 (a ~ c) 分别是本征 ZnTe、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 的电子密度差分图。各图的标尺一致, 比较图 2 (b, c) 和图 2 (a) 可以看出, Zn 空位周围 Te 原子电荷密度明显降低, 掺杂 Cu 原子 d 轨道电荷密度也很小。这种电荷再分配也可看作是上述晶胞参数变化的微观解释。

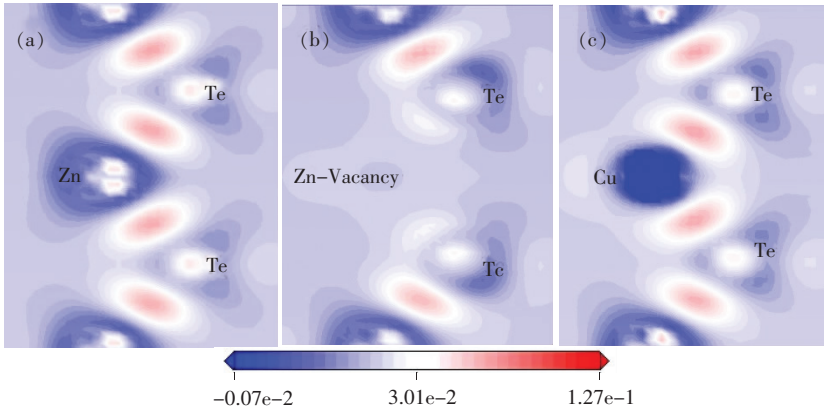


图 2 本征 ZnTe (a)、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ (b) 及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ (c) 的电子密度差分图。

Fig. 2 Figures of electron density difference of ZnTe (a), $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ (b), and $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ (c).

缺陷形成能 E^f 是表征的晶体中缺陷或杂质属性关键量,并且形成能较低的缺陷很容易形成^[16-17]。富 Zn 条件下,锌空位的形成能($E_{\text{V}_{\text{Zn}}}^f$)为 4.24 eV,铜缺陷形成能($E_{\text{V}_{\text{Cu}}}^f$)为 -2.18 eV;富 Te 条件下,锌空位的形成能($E_{\text{V}_{\text{Zn}}}^f$)为 3.28 eV,铜缺陷形成能($E_{\text{V}_{\text{Cu}}}^f$)为 -1.25 eV。 $E_{\text{V}_{\text{Zn}}}^f$ 的值较高,使得 V_{Zn} 难以在 ZnTe 中形成。但是,如果 Zn 空位伴随有 Li(或 H)填隙原子时,其形成能便可大幅度降低^[18]。 $E_{\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}}^f$ 为负值,表明掺 Cu 反应是放热反应,可以更容易地通过实验掺杂实现。

3.2 电子结构

本文主要研究了体系的能带结构和态密度^[17]。图 3(a~c) 分别表示 ZnTe、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 的电子能带结构。图中虚线代表费米能级,即有 $E - E_f = 0.0$ eV,能量标准是 eV。由图可以看出,3 种体系的价带顶(VBM)和导带底(CBM)均产生在相同的 k 点(G),即都为直接带隙半导体。ZnTe 的带隙计算值约为 1.362 eV,比已有实验数据要小^[19],这正是广义梯度近似(GGA)的缺陷所在^[20]。

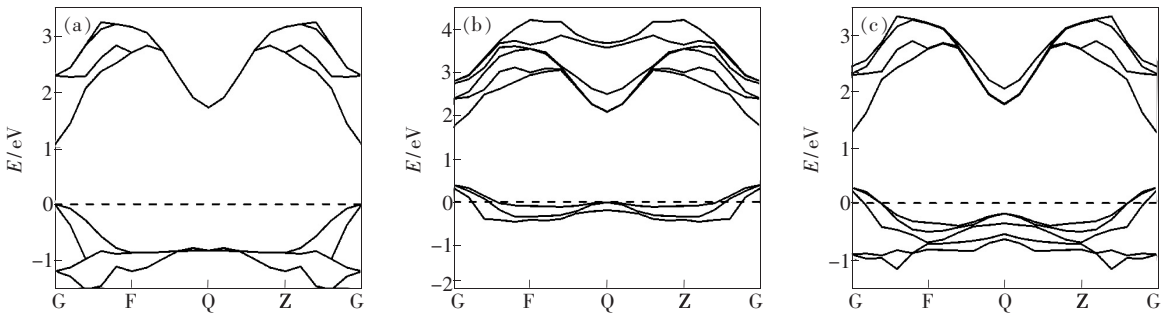


图 3 本征 ZnTe (a)、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ (b) 及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ (c) 的电子能带结构图。

Fig. 3 Electron band structures of ZnTe (a), $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ (b), and $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ (c).

图 4(a~c) 所示分别是本征 ZnTe、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 晶体的态密度图(DOS)。由图 4(a) 可以看出,ZnTe 的导带 CB 主要来源于 Zn 的 3d 轨道、Te 的 5s 轨道及 Te 的 5p 轨道,其中 Zn 原子占主导地位。-13.5 ~ -11.5 eV 之间的价带 VB 由 Te 的 5s 轨道产生,该能带孤立并远离其他频带,因此几乎可以忽略。-7.5 ~ -5.0 eV 之间的价带 VB 主要由 Zn 的 3d 轨道提供。-5.0 ~ 0.0 eV 之间的高价带主要由 Te 的 5p 轨道提供。

与 ZnTe 相比, $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 中 Te 的 5s 轨道转移到高能级范围,如图 4(b) 所示,空缺轨道出现在费米能级附近,是由 Te 原子的未成对孤对价电子引起的。这种差异可能极大地影响到物质的光学性质。据理论计算结果可以预测, $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 中 Zn 空位可能形成浅受主能级并具有 n 型导电性。

$\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 中 Cu 的 s 轨道能量与 Zn 能量相近,如图 4(c) 所示,因此 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 与 ZnTe 可能具有大致相同的能带间隙。能带结构和态密度 DOS 表明(图 3(c) 和图 4(c)), $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$

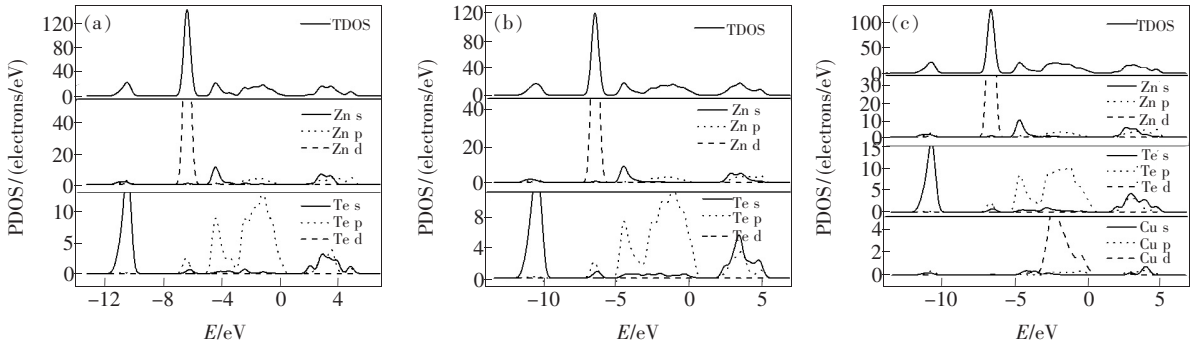


图4 本征 ZnTe (a)、Zn_{0.875}Te (b) 及 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te (c) 晶体的总态密度图和各原子的分态密度图。

Fig. 4 Total and partial state densities of ZnTe(a), Zn_{0.875}Te(b), and Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te(c).

能带间隙相对较窄(0.960 eV),价带顶能(E_V)上升到 0.282 eV 可能是由 p-d 排斥作用所引起的^[21]; Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te 中 Cu 的 3d 轨道能量相对于 Zn 的 3d 轨道能量而言,更接近于 Te 的 4p 轨道的能量,这就产生了更强的 p-d 斥力;并且由于 Cu 的 3d 轨道比 Zn 的 3d 轨道的离域性更强,因此随之伴有带隙的大幅减小,这使得 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te 中产生较大的耦合矩阵元,因此会产生更大范围

的 p-d 斥力,这可能也是掺杂的困难所在。

重叠布居值的大小可用来判断各种价键离子性或共价性的强弱^[22]。重叠布居值越高表明共价键相互作用越强,反之离子键相互作用越强,数值的正负则表示成键态与反键态。布居值接近于零,表示这两种原子的电子群体之间为纯离子键相互作用^[23]。

由表 2 可以看出,3 种体系中 Zn—Te 大部分

表 2 Zn—Te 键与 Cu—Te 键的马利肯布居数分析

Table 2 Mulliken population analysis on bonds Zn—Te and Cu—Te

		Zn I—Te II	Zn III—Te II	Zn IV—Te II	Zn II—Te I	Zn IV—Te I	Cu—Te I
ZnTe	布居数	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	
	键长/nm	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	
Zn _{0.875} Te	布居数	0.37	0.37	0.23	0.15	0.29	
	键长/nm	0.261	0.265	0.265	0.261	0.261	
Zn _{0.875} Cu _{0.125} Te	布居数	0.45	0.36	0.41	0.13	0.30	0.53
	键长/nm	0.260	0.261	0.261	0.261	0.260	0.255

表 3 Zn、Te、Cu 原子的马利肯布居数分析

Table 3 Mulliken population analysis on atoms Zn, Te, Cu

			s	p	d	总态	电荷
ZnTe	Zn	—	0.98	1.25	9.98	12.20	-0.17
	Te	—	1.51	4.31	0.00	5.82	0.17
Zn _{0.875} Te	Zn	Zn I	0.93	1.26	9.98	12.17	-0.13
		Zn II	1.12	1.31	9.98	12.41	-0.41
		Zn III	0.97	1.25	9.98	12.21	-0.21
		Zn IV	1.00	1.28	9.98	12.26	-0.26
	Te	Te I	1.57	4.19	0.00	5.76	0.24
		Te II	1.52	4.27	0.00	5.79	0.21
Zn _{0.875} Cu _{0.125} Te	Cu	—	0.85	1.02	9.73	11.60	-0.60
		Zn	Zn I	0.94	1.25	9.98	12.17
	Te	Zn II	0.97	1.25	9.98	12.20	-0.20
		Zn III	0.94	1.24	9.98	12.16	-0.16
		Zn IV	0.94	1.26	9.98	12.19	-0.19
		Te I	1.45	4.25	0.00	5.17	0.29
		Te II	1.53	4.29	0.00	5.82	0.18

重叠布居数值较高,说明存在共价键。其中有一些表现有混合离子共价键的性质,如 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 中, Zn II (或 Zn IV)— Te I 的重叠部分增加,但键长却减小。这表明 Zn 空位诱导了近邻 Te 原子的成键的改变,同时, Zn — Te 原子成键中共价键增强,这与上述电子密度差异分析相吻合。 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 中 Zn IV — Te II 重叠布居数最低,表明共价键减弱。由表 2 还可以看出, $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 中 Cu — Te I 重叠布居数比其他 Zn — Te 键要高,这也表明体系的共价键增强。

表 3 是体系中 3 种原子的马利肯布居数,由表可以看出,同一原子的原子位置不同其电荷分布也不同。

在 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 中, Te I 比 Te II 电荷值下降要稍微多一些。 Zn I 原子的电荷值增加,但 Zn II 原子的电荷值却降低,这可能是 Zn 空位使得 Te 原子产生未配对价电子引起的,从 Zn II 的 s 轨道电子异常排布也可以看出来。对 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 而言, Te I 电荷值变化较大, Cu 的电荷值为负值 ($-0.60e$),表明 Cu 的电负性大于 Zn ,更难失去电子。显然, $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 中, Zn II 原子的电荷值总是最小的,这表明 Zn II 的位置对 Zn 空位或掺杂原子具有最敏感的反应,并且与其他临近原子的相互作用也自发很弱。

3.3 光学特性

这 3 种物质在光电子器件与半导体产业方面具有潜在的应用价值,因此它们的光学特性显得尤为重要^[2-3]。我们采用剪刀算符来修正带隙,研究了 3 种体系的介电函数、损失函数、吸收系数、光电导率、复折射率及反射率^[14]。

图 5(a~c)是 3 种体系的介电函数。由图 5(a)可知, ZnTe 的介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 有一个显著的峰:A(4.245 eV)。该峰主要来源于 $\text{Zn}3d$ 和 $\text{Te}4p$ 轨道价带(VB)向 $\text{Te}4p$ 和 $\text{Zn}4s$ 轨道导带(CB)的过渡,这由图 3(a)中的局部密度的状态也可以看出。 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 在 0.496 eV 处产生了一个新峰(B),如图 5(b)所示,这可能是由电子从导带向空位受体能级转换并引起红色光致发光引起的。同样,如图 5(c)所示, $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 的介电峰 C(0.865 eV)也可能是由于电子从导带向杂质受主能级转变引起的。

由电子能量损失函数与介电常数的关系式(5)可以得到体系电子的能量损失函数。图 6 所

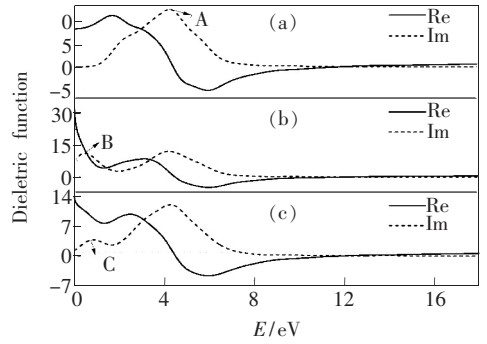


图 5 本征 ZnTe (a)、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ (b) 及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ (c) 晶体的介电函数。

Fig. 5 Dielectric function of ZnTe (a), $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ (b), and $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ (c).

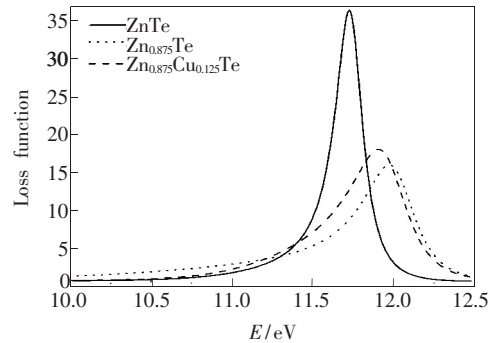


图 6 本征 ZnTe 、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 及 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 晶体的损失函数。

Fig. 6 Loss function of ZnTe , $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$, and $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$.

示为 3 种体系的电子能量损失函数。由图可以看出,当 ZnTe 体系能量小于 0.693 eV 时,能量损失为 0。 ZnTe 、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 的损失峰分别出现在 11.727, 11.975, 11.910 eV 处,能量损失分别为 35.258, 15.889, 17.927 eV,分别与等离子体振荡直接相关并对应于边缘能量。

图 7 是相应的线性吸收谱图。 ZnTe 从 0.16 eV 开始出现吸收峰,与实验结果符合较好^[19],这主要是由电子从 $\text{Te}4p$ 轨道价带顶过渡到 $\text{Zn}3d$ 轨道导带底引起的,每一个吸收峰的能量也几乎是由激发电子从价带向导带跃迁引起的。显然,吸收峰表明 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 都产生红移。

光电导效应是半导体各种光电子作用的物理基础^[14]。图 8 是 3 种体系的复光电导率,由图 8(a~c)可以看出: ZnTe 、 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 3 种体系的实部分别在能量小于 0.4 eV 和大于 16.6 eV 的范围内、能量大于 16.8 eV 的范围

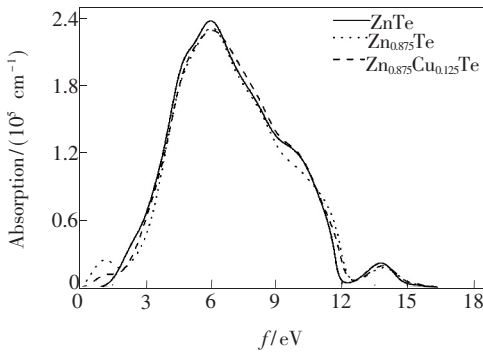


图7 本征 ZnTe、Zn_{0.875}Te 及 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te 晶体的吸收系数。

Fig. 7 Absorption coefficients of ZnTe, Zn_{0.875}Te, and Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te.

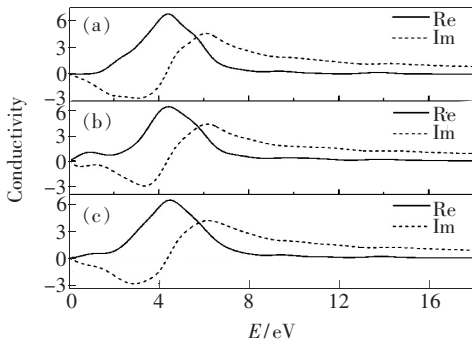


图8 本征 ZnTe(a)、Zn_{0.875}Te(b)及 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te(c)晶体的光电导率。

Fig. 8 Photoconductivity of ZnTe (a), Zn_{0.875}Te (b), and Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te (c).

内以及能量大于 16.8 eV 的范围内为 0,主要峰值分别出现在 3.7 ~ 5.3 eV、3.8 ~ 5.3 eV 和 3.8 ~ 5.3 eV 的范围内,与吸收峰出现的范围相一致,说明光电导率实部与吸收系数之间存在着密切的关系。

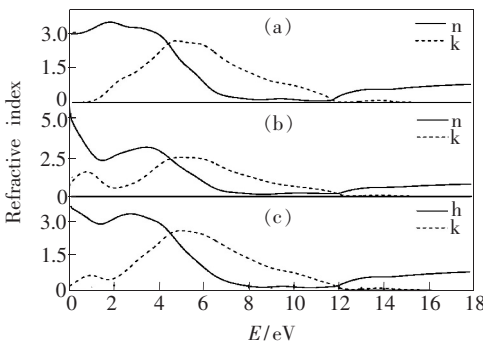


图9 本征 ZnTe(a)、Zn_{0.875}Te(b)及 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te(c)晶体的复折射率。

Fig. 9 Complex refractive index of ZnTe (a), Zn_{0.875}Te (b), and Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te (c).

由介电函数与复折射率的关系式(7)和(8)可得到 3 种体系的复折射率。由图 9 可知,ZnTe、Zn_{0.875}Te 和 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te 的折射率 *n* 的主要峰值分别出现在 1.6 ~ 3.8 eV、2.9 ~ 3.9 eV 和 1.9 ~ 3.7 eV 的范围内,最大峰值对应能量分别为 1.8,3.4,2.7 eV。由图 5 可知,3 种体系的介电函数的实部(Re)分别在能量为 4.4 ~ 11.7 eV、4.5 ~ 11.9 eV 和 4.5 ~ 11.9 eV 的范围内为负值,在此范围内光反射率很大,光不在固体中传播。由图 7 可以看出,3 种体系分别在光子能量小于 0.3 eV 和大于 16.4 eV 的范围内、大于 17.9 eV 的范围内以及大于 17.8 eV 的范围内对光的吸收为 0,表明分别在波长小于 4.6 nm 和大于 273.3 nm 的范围内、小于 0.2 nm 的范围内以及小于 0.2 nm 的范围内是透明的,即与吸收系数相对应。

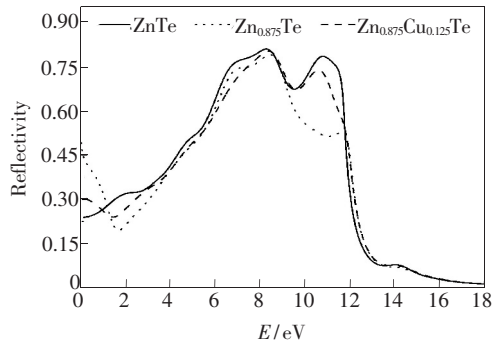


图10 本征 ZnTe、Zn_{0.875}Te 及 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te 晶体的反射率。

Fig. 10 Reflectivity of ZnTe, Zn_{0.875}Te, and Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te.

根据关系式(9),由体系的复折射率可进一步计算体系的反射系数。图 10 是 3 种体系的反射谱,由图可以看出,ZnTe、Zn_{0.875}Te 和 Zn_{0.875}Cu_{0.125}Te 分别在 1.4 ~ 4.651 eV、1.4 ~ 4.5 eV 和 1.4 ~ 4.8 eV 的能量范围内发生部分反射现象,而在 6.3 ~ 12.8 eV、6.4 ~ 13.0 eV 和 6.5 ~ 13.0 eV 的高能区域内,其平均反射率分别达到了 0.669、0.587 和 0.634。当能量分别为 8.286、8.438、8.389 eV 时,其反射率达到最大,分别为 0.808、0.789 和 0.801,均接近于 1,说明此能量范围内体系均能呈现出金属反射特性,入射的光大部分被反射。由图 9 也可以看出,在对应能量范围内,折射率值 *n* 趋近于 0,说明 Zn、Cu 的 4s 电子与 Te 的 5p 电子之间具有很深的能级,这与上述能带结构和态密度结果也相吻合。

4 结 论

采用基于密度泛函理论下的平面波赝势法 (PWP) 及广义梯度近似 (GGA), 研究了闪锌矿 ZnTe 结构本体及缺陷掺杂体系 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 的电子结构和光学性质。计算获得的结果与其他理论结果及已有实验数据吻合较好。相对于 ZnTe 结构本体而言, 由于有缺陷的存在, $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 体系的晶格参数略

有变化, 晶体体积略有减小, 原子的电荷量也因为成键性质的变化而产生了一定的改变, 这两种受主能级价带顶都提供了 n 型电导性。由于缺陷能级的引入, 体系带隙减小。对于 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$, 价带顶的 p-d 排斥作用及导带底的 sp 杂化还有助于带隙变窄, 电子也因此可见光区的跃迁明显增强。 $\text{Zn}_{0.875}\text{Te}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{Te}$ 均出现了介电峰, 吸收光谱产生一定程度的红移, 改善了 ZnTe 的光学性质。

参 考 文 献:

- [1] Xia Z Q, Li R P. First principles study of rare earth doped in ZnTe used for CdTe solar cell back contact layer [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2012, 61(1):0171081-071086 (in Chinese).
- [2] Kim J S, Kim H M, Park H L, *et al.* Growth and optical characterization of single quantum well structure of submonolayer ZnS/ZnTe [J]. *Solid State Commun.*, 2006, 137(3):115-119.
- [3] Erlacher A, Ambrico M, Perna G, *et al.* Absorption and photoconductivity properties of ZnTe thin films formed by pulsed-laser deposition on glass [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 248(1-4):402-405.
- [4] Joshi K B, Pandya R K, Kothari R K, *et al.* Electronic structure of BeTe and ZnTe [J]. *Phys. Status Solidi* (b), 2009, 246(6):1268-1274.
- [5] Zhou X H, Chen X S, Huang Y, *et al.* First-principles study of carrier-mediated ferromagnetism in ZnTe-based thin film [J]. *Phys. Stat. Sol.* (b), 2006, 243(6):1375-1382.
- [6] Szwacki N G, Przeździecka E, Dynowska E, *et al.* Structural properties of MnTe, ZnTe, and ZnMnTe [J]. *Acta Phys. Pol.* (a), 2004, 106(2):233-238.
- [7] Uspenskiia Y, Kulatovb E, Mariettec H, *et al.* Ab initio study of the magnetism in GaAs, GaN, ZnO, and ZnTe-based diluted magnetic semiconductors [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, 258-259:248-250.
- [8] Tablero C. Acceptor and donor ionization energy levels in O-doped ZnTe [J]. *Comput. Mater. Sci.*, 2010, 49(2):368-371.
- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002, 14(11):2717-2744.
- [10] Liu X, Furdyna J K. Optical dispersion of ternary II-VI semiconductor alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(12):7754-7765.
- [11] Han D, West D, Li X B, *et al.* Impurity doping in SiO_2 : Formation energies and defect levels from first-principles calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 82(15):155132-155138.
- [12] Guo L, Hu G, Zhang S T. Defects energetic, electronic structure and optical properties of Cu-doping and Zn vacancy impurities in ZnSe [J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica* (物理化学学报), 2012, 28(1):1-9 (in English).
- [13] Zhang Z Y, Yang D L, Liu Y H, *et al.* Electronic structures and optical properties of BaTiO_3 [J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica* (物理化学学报), 2009, 25(9):1731-1736 (in Chinese).
- [14] Zhao F J, Xie Q, Chen Q, *et al.* First principles calculation of BaSi_2 electronic structure and optical properties [J]. *Science in China* (Series G: Physics, Mechanics & Astronomy) (中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学), 2009, 39(2):260-266 (in Chinese).
- [15] Feng J, Xiao B, Chen J C, *et al.* Optical properties of new photovoltaic materials: AgCuO_2 and $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ [J]. *Solid State Commun.*, 2009, 149:1569-1573.
- [16] He K H, Yu F, Ji G F, *et al.* Study of optical properties and electronic structure of V in ZnS by first principles [J]. *Chin. J. High Pressure Phys.* (高压物理学报), 2006, 20(1):56-60 (in Chinese).
- [17] Li J H, Zeng X H, Ji Z H, *et al.* Electronic structure and optical properties of Ag-doping and Zn vacancy impurities in

- ZnS [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2011, 60(5):0571011-1-7 (in Chinese).
- [18] Reuter K, Stampfl C, Scheffler M. *Handbook of Materials Modeling: Part A Methods* [M]. Berlin: Springer, 2005, 149-234.
- [19] Gao H X, Xia J B. Effect of Li-doping on the magnetic properties of ZnO with Zn vacancies [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(9):093902-1-5.
- [20] Muscat J, Harrison N M, Thornton G. First-principles study of potassium adsorption on TiO₂ surfaces [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(23):15457-15463.
- [21] Wei S H, Zunger A. Role of metal d states in II-VI semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(15):8958-8981.
- [22] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23(10):1833-1840.
- [23] Segall M D, Shah R, Pickard C J, *et al.* Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(23):16317-16320.

《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行人,邮发代号:国内12-140,国外BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★荷兰Scopus数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址:<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn, zggxcn@126.com

联系电话:(0431)86176852; (0431)84627061 **传 真:**(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路3888号(130033)

《中国光学》编辑部