

Al, Si 掺杂浓度对纤锌矿 CdSe 导电性能和吸收光谱的影响

王霏宇, 宋婷婷, 孔博, 张敏, 杨辉, 安辛友, 陈大红, 曾体贤

西华师范大学物理与空间科学学院, 四川 南充 637009

摘要 基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了 Al、Si 单掺和两者共掺纤锌矿 CdSe 晶体的能带结构、态密度分布、电导率及吸收光谱。结果表明, Al 单掺体系的形成能最小, 掺杂最容易, 且 Al 与晶胞原子间的键合作用更强, 体系最稳定; Si 单掺体系的形成能最大, 掺杂最困难; 两种单掺体系中, 平行于和垂直于晶体超胞 c 轴的 Si—Se 键较长, 布居值较小, 共价键弱于 Al—Se 键; Al/Si 共掺体系的电导率最大, Al 单掺体系次之, Si 单掺体系的电导率最小; 掺杂后各个体系的最小光学带隙均变宽, 同时吸收光谱向高能方向移动显著, 吸收变弱。

关键词 材料; 第一性原理; 纤锌矿 CdSe; 电导率; 最小光学带隙

中图分类号 O469; O474

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.031601

Effect of Al, Si doping concentration on Electrical conductivity and absorption spectrum of Wurtzite CdSe

Wang Feiyu, Song Tingting, Kong Bo, Zhang Min, Yang Hui,
An Xinyou, Chen Taihong, Zeng Tixian

College of Physics and Space Science, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637009, China

Abstract By the first-principle method based on the density functional theory, the band structure, density of states, conductivity and absorption spectra of Al, Si single- or co-doped wurtzite CdSe are calculated. The results show that, as for the Al single doping system, the formation energy is the minimum and the doping process is the easiest, and the interaction between Al and other lattice cell atoms is strong and this system is the most stable. As for the Si single doping system, the formation energy is the largest, and the doping process is the most difficult. In these two single-doped systems, the population of Si—Se bond which is parallel or vertical to the c -axis of crystal supercell is smaller, but the bond length is longer. Its covalent bond is weaker than the Al—Se bond. The conductivity of the Al/Si co-doped system is the largest, that of the Al single-doped system is less, and that of the Si single-doped system is the smallest. After doping, the minimum optical band gap of each system becomes wider. Meanwhile, the absorption spectrum obviously moves towards the direction of high energy and the absorption becomes weak.

Key words materials; first principle; wurtzite CdSe; conductivity; minimum optical band gap

OCIS codes 160.2100; 160.5140; 300.6170

1 引言

宽禁带的 II-VI 族半导体化合物是重要的高性能光电器件材料之一, 可用于发光二极管、激光器以及在紫外光谱区域工作的二极管。此外, 这些化合

物的高离子性能使得它们有助于光电耦合^[1-2]。CdSe 隶属 II-VI 族, 是一种 n 型半导体材料, 广泛应用于光电材料、太阳能电池以及生物医学成像等^[3-6], 其中纤锌矿结构的 CdSe 是一种新型的性能优异的室温探测材料^[7-8]。

收稿日期: 2017-07-25; 收到修改稿日期: 2017-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(11464005)、四川省科技厅应用基础研究项目(2014JY0133)

作者简介: 王霏宇(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事半导体材料研制方面的研究。E-mail: 317941547@qq.com

导师简介: 曾体贤(1979—), 男, 博士, 教授, 主要从事晶体生长方面的研究。E-mail: zengtxnc@163.com(通信联系人)

目前,对 CdSe 的研究主要集中在改进制备工艺以及提纯方面。Zeng 等^[9]通过热分析技术优化了 CdSe 单晶的生长过程,制备出了一种高质量的 CdSe 单晶,并对晶体性能进行了表征。张春丽等^[10]利用改进的双温区水平籽晶定向气相升华法,生长出了光学品质良好的 CdSe 单晶。李艺星^[11]设计出连续抽空和区域升华的提纯工艺,并对 CdSe 生长原料进行提纯,满足了生长高质量 CdSe 单晶以及 CdSe 探测器制作的需求。

本实验室在 CdSe 单晶生长过程中,采用多级纯化的方法对 CdSe 多晶原料进行提纯。该方法能够去除 CdSe 单晶中的一些深能级重金属,比如 Au、Pt 等杂质,但对常见的轻金属,如 Al、Si 等的去除效果并不理想,文献^[11]也报道过相同的情况。目前关于实验测量这些杂质对 CdSe 晶体光电性质影响的研究鲜有报道。禁带宽度和电阻率是影响材料探测性能的两个参数,较大的禁带宽度和电阻率能够保证探测器在室温工作时的稳定性。徐朝鹏等^[12]采用第一性原理进行计算,得到不同掺杂浓度 Pb 原子对 InI 光学带隙以及电阻率的影响,从而推论出 Pb 原子对 InI 探测性能的影响。众所周知, CdSe 单晶中的杂质会直接影响纤锌矿 CdSe 探测时的稳定性。为了研究 Al、Si 杂质对 CdSe 探测性能的影响,本文以 Al、Si 掺杂的纤锌矿 CdSe 单晶模型为研究对象,通过第一性原理广义梯度近似(GGA)的方法计算了 Al、Si 分别单掺以及共掺纤锌矿 CdSe 的导电性能、最小光学带隙以及吸收光谱,为开展 CdSe 晶体的实验研究提供了一定的理论指导。

2 理论模型和计算方法

常温下,纤锌矿 CdSe 晶体的晶格常数为 $a=b=4.299 \times 10^{-10}$ m, $c=7.01 \times 10^{-10}$ m, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。当晶胞之间的距离大于 1×10^{-9} m 时,杂质原子之间的相互作用可以忽略不计,以此为依据建立未掺杂的 CdSe($3 \times 3 \times 2$)超胞模型,模型包含 72 个原子,其中 36 个为 Cd 原子,36 个为 Se 原子。结合计算时间和计算效率,在能量最低的原则下,建立了三种高掺杂模型:Al 掺杂 CdSe, Si 掺杂 CdSe 和 Al/Si 共掺 CdSe,对应的摩尔分数分别为 0.0278, 0.0278 和 0.0556。在 CdSe 单晶生长实验中,杂质 Al 与 Si 的质量分数均约为 0.003%,含量很少,为了在模拟计算中尽量接近这个浓度,实验中掺杂原子个数较少。共掺的模型如图 1 所示,单掺模型中杂质原子所在位置为图 1 中 Al 原子占据的位置。

采用 Materials Studio 软件 CASTEP 模块^[13-14]中密度泛函理论(DFT)框架下的 GGA 平面波赝势方法,并通过超软赝势来表征离子实和价电子之间的相互作用。与局域密度近似(LDA)^[15]相比, GGA 不仅考虑了每个小区间的电子数密度对交换关联能的贡献,还考虑了相邻小区内不同的电子数密度对交换关联能的贡献,是目前较为准确的电子结构计算的理论方法。体系的交换-相关泛函利用 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法来处理。构建的价电子组态分别为 $\text{Cd}4d^{10}5s^2$, $\text{Se}4s^24p^4$, $\text{Al}3s^23p^1$ 和 $\text{Si}3s^23p^2$ 。截断能取 620 eV,迭代自洽收敛精度为 1×10^{-6} eV $\cdot\text{atom}^{-1}$,作用在每个原子上的力不大于 5×10^8 eV $\cdot\text{m}^{-1}$,内应力不大于 0.1 GPa,原子的最大位移收敛标准为 2×10^{-13} m, K 点(布里渊区点)网格大小为 $2 \times 2 \times 1$ 。在进行各项计算之前都对晶胞进行几何优化,使得它们的局域处于最稳定结构。计算采用非自旋极化处理。利用第一性原理对超晶胞模型进行计算和分析,得到态密度和能带分布;通过积分运算可得到进入导带的相对电子浓度;对导带底的能带求二阶导数,得出导带底的有效电子质量;最后利用电子浓度和电子有效质量与电导率间的关系,分析 Al、Si 杂质对 CdSe 电导率的影响。

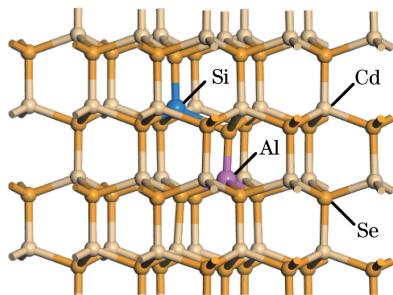


图 1 $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ ($3 \times 3 \times 2$)超胞模型

Fig. 1 Model of $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ ($3 \times 3 \times 2$) supercell

3 计算结果与讨论

3.1 几何优化和形成能分析

经几何优化后,掺杂前后超胞的晶格参数和形成能见表 1。从表 1 数据看出,纯 CdSe 的晶格常数 $a=4.367 \times 10^{-10}$ m 和 $c=7.11 \times 10^{-10}$ m,与实验测量值 $a=4.299 \times 10^{-10}$ m 和 $c=7.01 \times 10^{-10}$ m^[16]比较接近,偏差小于 2%,说明参数设置是合理的。计算得出 Al、Si 单掺,及 Al/Si 共掺超胞的体积都在减小,这是由于 Al^{3+} 离子半径 0.054 nm 和 Si^{4+} 离子半径 0.04 nm 均小于 Cd^{2+} 离子半径 0.095 nm。按照常规理论, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的体积应该比

$\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的体积大,但是计算结果却恰恰相反。这是因为,相比 Al^{3+} 离子, Si^{4+} 离子与 Cd^{2+} 离子之间的排斥作用更强,这种排斥作用远大于离子半径差异造成的影响。

杂质形成能可用来判断原子掺入的难易程度,形成能越小,则掺杂越容易,体系越稳定,形成能 E_f 的表达式^[17]为

$$E_f = E_{\text{tot}} - E'_{\text{tot}} - \sum_i M_i u_i + q(E_F + E_V + \Delta V), \quad (1)$$

式中 E_{tot} 是掺杂后体系的总能量; E'_{tot} 是与掺杂体系大小相同的未掺杂 CdSe 超胞体系总能量; M_i 表示加入 ($M_i > 0$) 或者移出 ($M_i < 0$) 的 i 类型原子的个

表 1 各体系晶格参数

Table 1 Lattice constants of each system

System	$a / (10^{-10} \text{ m})$	$c / (10^{-10} \text{ m})$	$V / (10^{-30} \text{ m}^3)$	E / eV	E_f / eV
CdSe	4.367	7.11	2114.933	-55629.39	-
Ref. [7]	4.340	7.08	-	-	-
$\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$	4.362	7.12	2111.158	-54402.16	-2.75
$\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$	4.364	7.12	2113.755	-54450.90	2.11
$\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$	4.367	7.12	2110.985	-53223.51	-0.49

3.2 相对电子浓度分析

材料的导电性能可以用电导率来表征, n 型半导体的电导率公式为

$$\sigma_i = n_i q \mu_i, \quad (2)$$

式中 n_i 为电子浓度, q 为电子电荷常数, μ_i 为电子迁移率。由(2)式可以看出,要得到电导率,需要先求出电子浓度。掺杂前后体系的分态密度分布如图 2 所示。从图 2(b)~(d)所示的态密度分布可以看出,未掺杂 CdSe 的费米能级在价带顶附近,掺杂体系的费米能级均在导带中不同位置处,说明进入导带的相对电子浓度 n_i 也不相同,且掺杂后的体系均属于 n 型简并半导体。利用 origin 软件对掺杂体系的总态密度进行积分,能够得到进入导带的相对电子数目,积分下限为导带底能量,积分上限为费米能级值。计算得到 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞中进入导带的相对电子浓度(单位体积内的电子个数,全文同) $n_1 = 4.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞中进入导带的相对电子浓度 $n_2 = 6.67 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞中进入导带的相对电子浓度 $n_3 = 1.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。结果表明, Al/Si 共掺体系的电子浓度最大,其次是 Si 单掺和 Al 单掺体系。

3.3 态密度与布居分析

计算得到掺杂前后体系的能带结构如图 2 所示,由图 2(b)~(d)可知,掺入杂质原子之后,体系

数; u_i 是原子 i 的化学势,由于化学势的取值与实验条件相关,基于实验, u_i 取为孤立原子 i 的能量; E_F 是费米能级能量, E_V 为价带顶能量, ΔV 是修正项; q 为缺陷电荷量,本文计算的是中性态体系,故 q 值为零,(1)式的第四项不予考虑。形成能的计算结果见表 1,其中 V 表示体积, E 表示总能量。可以看出,单掺 Al 的体系形成能最小,即掺杂最容易,体系最稳定;单掺 Si 的体系形成能最大,掺杂最难,体系最不稳定; Al/Si 共掺体系形成能的大小介于两种单掺体系之间。由此可知,在生长 CdSe 晶体的过程中,仅含 Al 杂质的 CdSe 晶体最稳定,是这三种体系中最有可能存在的。而仅含 Si 杂质的 CdSe 晶体最不稳定,不易存在。

的导带底主要由 Cd 5s5p, Se 4s4p, Al 3s 和 Si 3s 电子态杂化组成,且位于费米能级之下;无论是 Al、Si 单掺,还是 Al/Si 共掺,掺杂后体系的导带与价带均下降,但导带下降得更多,故带隙变窄。比较图 2(a)和图 2(d)可看出, Al 和 Si 掺杂后,导带底部的 Cd5s5p 和 Se4s4p 态电子轨道均下降到能量为 -1.25 eV 左右的位置,并与 Al3s 和 Si3s 态在能量 $-1.25 \sim -0.63 \text{ eV}$ 区间内成键,形成共振峰。

态密度能判断原子间是否成键及成键的轨道,但不能量化描述成键强弱,无法直观地看出晶胞原子间成键强弱。因此,为了更直观地揭示 Al、Si 与 Se 原子间键合性质,计算了掺杂前后各体系的 Mulliken 电荷分布和布居值,电荷分布能对电子数目的得失情况进行量化,布居值可以对原子之间的相互作用进行量化。具体数值见表 2 和表 3。

从表 2 可以看出, Cd 原子 p、d 轨道与 Se 原子 p 轨道的电子数目均无明显变化,而这两种原子 s 轨道的电子数目变化较大,说明 Cd 和 Se 原子核外电荷的转移和成键主要是 Cd 5s 态与 Se 4s 态。Cd、Al、Si 原子在体系中均表现为失去电子, Se 表现为得电子,表明掺入杂质原子之后,有一部分电子向 Se 原子转移,这就形成了杂质原子与 Se 原子间的离子键。从电子转移数量上看, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 体系中 Al 转移的电子数目为 0.45,是三个掺杂体

系中转移电子数目最多的, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 体系中 Si 转移的电子数目为 0.26, $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 体系中转移的电子数目取 Al 和 Si 转移电子总数的平均值, 为 0.35。电子转移的数量越多, 则原子间的离子键相互作用就越强, 故 Al 单掺体系中 Al 与 Se 原子间的离子键作用最强, 共掺体系次之, Si 单掺体系最弱; 键合作用越强, 则晶胞越稳定, 故 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 体系最稳定, $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 体系次之, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 体系较不稳定, 与前面形成能分析的结果一致。

由于 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞中的 Al—Se 键和 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞中的 Si—Se 键都占据体系相同的位置, 为了便于布居值与键长的对比分析, 表 3 只给出了这两种体系中 Al—Se 键和 Si—Se 键的信息。从表 3 可知, 布居值为正, 则证明掺杂体系中 Al、Si 与晶胞间有共价键作用。且无论是在平行于 c 轴方向还是垂直于 c 轴方向, Al—Se 键的布居值都大于 Si—Se 键的布居值, 说明 Al 的共价键作用更强, 原子间的作用力大, 强化效果好; Si—Se 键的键长均比 Al—Se 键的大, 与前面讨论的 Si^{4+} 离子与 Cd^{2+} 离子之间的排斥作用更强相符合。

3.4 有效质量与电导率分析

由(2)式可知, 电导率不仅与相对电子浓度有关, 还与材料的电子迁移率有关。电子迁移率 μ_i 与电子的平均自由时间 τ_i 的关系为

$$\mu_i = q\tau_i/m_e^*, \quad (3)$$

式中 q 为基本电荷量, m_e^* 是电子的有效质量。根据半导体理论, 低温下半导体的散射主要是以电离杂质为主, 掺杂浓度为 N_i 的电离杂质对载流子的散射概率 P_i 与温度 T 的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}, \quad (4)$$

平均自由时间 τ_i 是散射概率的倒数, 故电离杂质的平均自由时间为

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}, \quad (5)$$

由(3)~(5)式可以得到

$$\mu_i \propto \frac{q}{m_e^* N_i}. \quad (6)$$

为了分析不同掺杂体系的电子有效质量, 给出各个体系的能带结构, 如图 2 所示。图 2(a) 中未掺杂 CdSe 超胞的能隙值为 0.64 eV, 与文献[18]计算结果(0.65 eV)接近, 但小于实验值(1.74 eV)^[19], 这

是因为 GGA 模型低估了激发态电子之间的关联关系, 从而引起理论值小于实验值^[20], 而本文比较相对值的变化, 计算带来的误差不影响计算结果的讨论。由图 2(b)~(d) 可知, 当 Al 单掺, Si 单掺和 Al/Si 共掺时, 费米能级均进入了导带, 最小带隙宽度分别为 0.62, 0.42, 0.32 eV, 说明掺杂后体系的禁带宽度均减小, Al/Si 共掺的情况下, 禁带宽度最小。根据电子有效质量的计算公式, 可以得出导带底电子的有效质量 m_e^* ^[21] 为

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}, \quad (7)$$

式中 \hbar 为普朗克常数, k 为波矢大小, $E(k)$ 为对应的电子能量。统一采用 Hartree 原子单位制。1 长度单位等于 0.529×10^{-10} m, 1 能量单位等于 27.2 eV, 约化普朗克常数值为 1。计算得出 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞导带底的电子有效质量 $m_1 = 1.21m_0$, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞导带底的电子有效质量 $m_2 = 2.42m_0$, $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞导带底的电子有效质量 $m_3 = 3.50m_0$, 其中 m_0 为电子质量。计算结果表明, Al、Si 共掺体系导带底的电子有效质量最大, Al 掺杂体系导带底的电子有效质量最小。结合(2)、(6)和(7)式, 可以得到 n 型半导体的电子电导率为

$$\sigma_i \propto \frac{n_i}{m_e^* N_i}, \quad (8)$$

设 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的电子电导率为 σ_1 , $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的电子电导率为 σ_2 , $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的电子电导率为 σ_3 。将相应的数值代入(8)式后可得到

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} > 1, \quad \frac{\sigma_3}{\sigma_1} > 1, \quad (9)$$

由此可知, $\sigma_3 > \sigma_1 > \sigma_2$, 说明在低温高掺杂的条件下, $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的电导率最大, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的电导率最小, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的电导率则介于两者之间。即相对另外两种掺杂体系, 仅含 Si 杂质的 CdSe 晶体的电阻率最大, 能够保证探测器在工作时有更小的漏电流。与前面的形成能分析相联系, 虽然单掺 Si 的 CdSe 电阻率较大, 但仅含 Si 杂质的体系最不稳定, 不易存在, 故 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 体系作为探测器是不可取的。

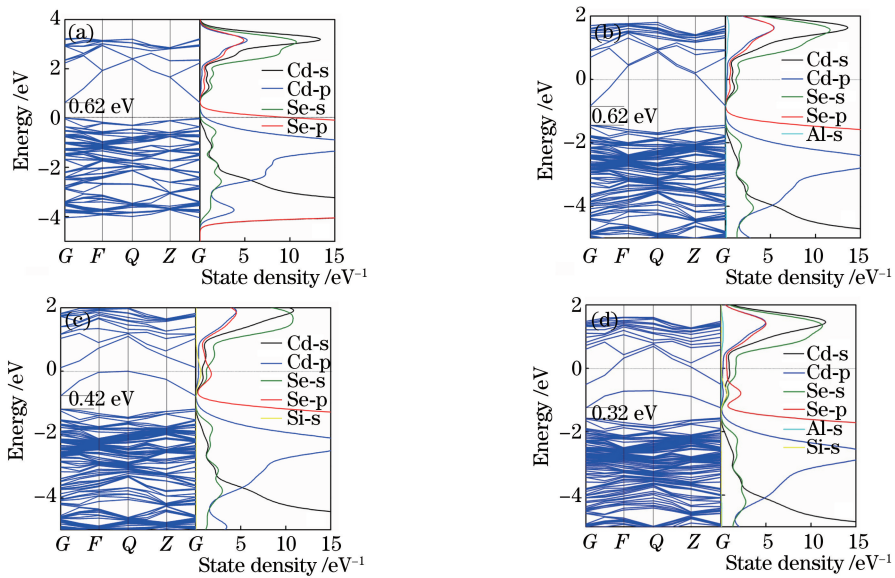


图 2 电子结构分布图。(a) CdSe; (b) $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$; (c) $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$; (d) $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$

Fig. 2 Distributions of electronic structures. (a) CdSe; (b) $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$; (c) $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$; (d) $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$

表 2 Mullike 电荷布居数

Table 2 Mulliken charge population

System	Element	Charge population	Charge population	Charge population	Total charge population	Charge
		at s orbit	at p orbit	at d orbit		
CdSe	Cd	0.82	0.97	9.98	11.77	$0.24q$
	Se	1.59	4.65	0	6.24	$-0.24q$
$\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$	Cd	0.79-0.84	0.94-0.97	9.98	11.73-11.78	$0.22q-0.27q$
	Se	1.59-1.62	4.64	0	6.24-6.35	$-0.35q-0.24q$
	Al	1.12	1.42	0	2.55	$0.45q$
$\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$	Cd	0.76-0.85	0.95-0.97	9.98	11.70-11.80	$0.20q-0.28q$
	Se	1.50-1.63	4.64-4.65	0	6.15-6.31	$-0.31q-0.15q$
	Si	1.89	1.86	0	3.74	$0.26q$
$\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$	Cd	0.79-0.85	0.94-0.96	9.98	11.72-11.78	$0.22q-0.31q$
	Se	1.58-1.69	4.64-4.65	0	6.23-6.28	$-0.34q-0.23q$
	Al	1.10	1.44	0	2.54	$0.46q$
	Si	1.97	1.79	0	3.76	$0.24q$

表 3 掺杂体系的布居值与键长

Table 3 Population and bond length of doping system

System	Chemical bond	Bond length / (10^{-10} m)	Population
$\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$	Al—Se($//c$)	2.46	0.49
	Al—Se($\perp c$)	2.46	0.62
$\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$	Si—Se($//c$)	2.59	0.38
	Si—Se($\perp c$)	2.58	0.41

3.5 高掺杂与最小光学带隙分析

当掺入杂质浓度(单位体积内的粒子数量,全文同)数量级为 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,材料为低掺杂的非简并半导体,当掺入杂质浓度数量级大于或者等于 10^{18} cm^{-3} 时,材料为高掺杂的简并半导体。对 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 、 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞优化后,得到三者的掺入杂质浓度分

别为 1.32×10^{19} 、 1.31×10^{19} 、 $2.63 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,表明掺杂后的体系均为高掺杂的 n 型简并半导体,这与前面总态密度的分析结果一致。对于 n 型简并半导体,导带在费米能级以下的部分被电子态占据,因此电子的跃迁过程发生在价带与费米能级附近及费米能级之上的导带之间,故由图 2(b)~(d)所得到的能隙值不再等于最小光学带隙值。高掺杂半导体的

最小光学带隙不仅与结构中的能隙有关,还与以下两个因素有关:1) 当施主原子浓度增加到 10^{18} cm^{-3} 数量级时,施主波函数重叠较大,电子与电子之间以及电子与施主杂质离子间的多体效应更强,禁带中分离的施主能级扩展成杂质带并与导带交叠,费米能级深入导带形成简并电子气,同时形成 Urbach 带尾使导带下移^[22]; 2) Burstein-Moss (B-M) 效应^[23]使光学吸收边向高能方向移动,从而引起光学带隙加宽。因此,材料的光学带隙值 E_g^{opt} 为

$$E_g^{\text{opt}} = E_g + \Delta E_g^{\text{BM}} - \Delta E_g^{\text{W}}, \quad (10)$$

式中 E_g 为理想条件下纯 CdSe 的带隙值, ΔE_g^{BM} 为 B-M 移动造成的带隙增大值, ΔE_g^{W} 为带隙变窄量。结合图 2 掺杂前后各体系的能带计算结果及(9)式,

表 4 各体系的 E_g^{opt} 、 ΔE_g^{BM} 和 ΔE_g^{W}

Table 4 E_g^{opt} , ΔE_g^{BM} and ΔE_g^{W} of each system

System	CdSe	$\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$	$\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$	$\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$
$\Delta E_g^{\text{BM}} / \text{eV}$	0	0.83	0.77	1.24
$\Delta E_g^{\text{W}} / \text{eV}$	0	0.02	0.22	0.32
$E_g^{\text{opt}} / \text{eV}$	0.64	1.45	1.19	1.56

3.6 吸收光谱分析

GGA 方法会低估半导体的带隙,通过该方法计算得到的光学性质也会受到一定影响,但并不影响对吸收光谱相对变化的讨论。未掺杂和三种掺杂体系的吸收光谱如图 3 所示。由图可知,在 3.8~5 eV 的高能区,与纯 CdSe 的吸收光谱相比,掺杂后体系的吸收光谱有明显的蓝移现象,吸收强度变小; $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 和 $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 体系吸收光谱向高能区运动的趋势更为明显。计算结果与上述最小光学带隙增大的结论相符合。

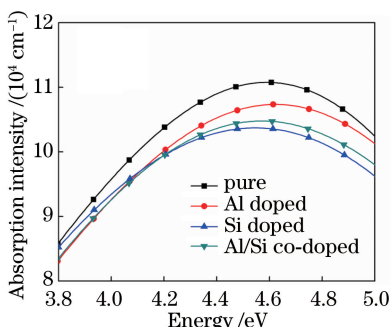


图 3 掺杂前后纤锌矿 CdSe 的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of wurtzite CdSe before and after doping

4 结 论

基于密度泛函理论的平面波超软赝势计算方法,系统地研究了纯纤锌矿 CdSe 超胞,以及高掺杂

可得到纯 CdSe 与掺杂后各体系的光学带隙值 E_g^{opt} 、B-M 引起的带隙增大值 ΔE_g^{BM} 和带隙变窄量 ΔE_g^{W} , 具体结果见表 4。结果表明,B-M 效应的作用大于变窄效应的,计算得到 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的光学带隙值为 1.45 eV, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的光学带隙值为 1.19 eV, $\text{Cd}_{0.9444}\text{Al}_{0.0278}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的光学带隙值为 1.56 eV, 相比纯 CdSe 的光学带隙值 0.64 eV 有明显的增大;且 Al/Si 共掺体系的光学带隙值最大,能够保障更少的漏电流,从而减小噪音,其次是 Al 单掺体系和 Si 单掺体系。综合前面的形成能分析与电阻率分析,Al 单掺 CdSe 是最为稳定的,且能够保证足够大的电阻率与光学带隙,是三种模拟体系中最适合作为探测器的体系。

条件下的 Al 掺杂 CdSe, Si 掺杂 CdSe 和 Al/Si 共掺 CdSe 三种超胞模型的能带结构、态密度分布、Mulliken 电荷分布、布居值、电导率和吸收光谱,得出以下结论。

1) 掺杂后体系的体积均减小, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞的形成能最小,体系最稳定, $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 体系掺杂最不容易实现。在 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Al}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞和 $\text{Cd}_{0.9722}\text{Si}_{0.0278}\text{Se}$ 超胞中,平行于和垂直于 c 轴的 Si-Se 键较长,布居值较小,共价键弱于 Al-Se 键。

2) 掺杂后各体系的导带与价带均下降,能带带隙值变小,但各个掺杂体系的最小光学带隙变宽。Al/Si 共掺体系的光学带隙值最大,其次是 Al 单掺体系的和 Si 单掺体系的。

3) Al/Si 共掺体系的电导率最大,Al 单掺体系居中, Si 单掺体系的电导率最小。掺入杂质后,体系的吸收光谱向高能方向移动显著,吸收强度变小。

综上所述,相对其他两种掺杂体系,仅含 Al 杂质的 CdSe 晶体的形成能最小,是理想的探测器材料。研究结论将对后续的 CdSe 单晶生长实验以及 CdSe 半导体应用具有重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Ouendadji S, Ghemid S, Meradji H, *et al.* Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe

- compounds [J]. Computational Materials Science, 2011, 50(4): 1460-1466.
- [2] Kasap S O, Capper P. Springer handbook of electronic and photonic materials [M]. New York: Springer US, 2013.
- [3] Sharma M, Kumar S, Sharma L M, *et al.* CdS sintered films: Growth and characteristics [J]. Physica B: Condensed Matter, 2004, 348(1/4): 15-20.
- [4] Coe-Sullivan S, Woo W K, Steckel J S, *et al.* Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices [J]. Organic Electronics, 2003, 4(2): 123-130.
- [5] Tessler N, Medvedev V, Kazes M, *et al.* Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes [J]. Science, 2002, 295(5559): 1506-1508.
- [6] Huynh W U, Dittmer J J, Teclerian N, *et al.* Charge transport in hybrid nanorod-polymer composite photovoltaic cells [J]. Physical Review B, 2003, 67(11): 115326.
- [7] Wang Z T, Zhang J G, Yang Y F, *et al.* Development and application of room-temperature semiconductor detectors [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2008, 28(6): 1197-1202.
王震涛, 张建国, 杨翊方, 等. 室温半导体探测器的发展和应用 [J]. 核电子学与探测技术, 2008, 28(6): 1197-1202.
- [8] Zhu S F, Zhao B J, Wang R L, *et al.* Studies of new materials and devices for room-temperature nuclear radiation detectors [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(1): 6-12.
朱世富, 赵北君, 王瑞林, 等. 室温半导体核辐射探测器新材料及其器件研究 [J]. 人工晶体学报, 2004, 33(1): 6-12.
- [9] Zeng T, Zhao B, Zhu S, *et al.* Optimizing the growth procedures for CdSe crystal by thermal analysis techniques [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 316(1): 15-19.
- [10] Zhang C L, Wu H X, Ni Y B, *et al.* Growth of CdSe crystal by modified horizontal seed vapor phase method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(1): 33-37.
张春丽, 吴海信, 倪友保, 等. 改进水平籽晶气相法生长 CdSe 单晶 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(1): 33-37.
- [11] Li Y X. Purification of cadmium selenide (CdSe) single crystal growth materials and computer implementation of standard polar graphs [D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- 李艺星. 硒化镉(CdSe)单晶体生长原料的提纯及其标准极图的计算机实现 [D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [12] Xu Z P, Zhang W X, Wang Y Z, *et al.* First principle study about the effect of Pb-doping on optical band gap and conductivity of InI [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(12): 1216001.
徐朝鹏, 张文秀, 王永贞, 等. Pb 掺杂对 InI 最小光学带隙和电导率影响的第一性原理研究 [J]. 光学学报, 2015, 35(12): 1216001.
- [13] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, *et al.* First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [14] Deng Z H, Yan J F, Zhang F C, *et al.* First-principle calculation of effects of Sb doping on electrical conductivity of SnO₂ transparent film [J]. Acta Photonica Sinica, 2007, 36(s): 110-115.
邓周虎, 闫军锋, 张富春, 等. Sb 掺杂对透明 SnO₂ 薄膜导电性能影响的第一性原理计算 [J]. 光子学报, 2007, 36(s): 110-115.
- [15] Tian F, Liu C. DFT description on electronic structure and optical absorption properties of anionic S-doped anatase TiO₂ [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(36): 17866.
- [16] Wyckoff R W G. Crystal structures [M]. New Jersey: Wiley, 1963.
- [17] van der Walle C G, Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(8): 3851-3879.
- [18] Wang Y C, Wang M, Su X Y, *et al.* First-principles on the electron structure and optical properties of the Mg-doped CdSe system [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(6): 842-847.
王亚超, 王梅, 苏希玉, 等. Mg 掺杂 CdSe 电子结构和光学性质的第一性原理 [J]. 发光学报, 2010, 31(6): 842-847.
- [19] Tian J H, Song T, Sun X W, *et al.* First-principles study on the half-metallic ferromagnetism and optical properties of Fe-doped CdSe and co-doped CdSe [J]. Journal of Superconductivity & Novel Magnetism, 2017, 30(2): 521-528.
- [20] Zhang M, Zhang C H, Shen J. First-principles calculation of electronic structure of Mg₂Zn_{1-x}O codoped with aluminium and nitrogen [J]. Chinese Physics B, 2011, 20(1): 017101.
- [21] Jia X F, Hou Q Y, Zhao C W. Study on the effect of molybdenum doping concentration on the physical

- property of ZnO by using the first principle[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(6): 247-257.
- 贾晓芳, 侯清玉, 赵春旺. 采用第一性原理研究钼掺杂浓度对 ZnO 物性的影响 [J]. 物理学报, 2017, 66(6): 247-257.
- [22] Liu E K, Zhu B S, Luo J S. Semiconductor physics[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998: 123.
- 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998: 123.
- [23] Ji Z G. Semiconductor physics [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2005: 134.
- 季振国. 半导体物理 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2005: 134.