

文章编号: 0253-2239(2006)08-1203-7

ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算*

张富春^{1,2} 邓周虎² 阎军锋² 张志勇²

(¹ 延安大学物理与电子信息学院, 延安 716000)
(² 西北大学信息科学与技术学院, 西安 710069)

摘要: 计算了 ZnO 电子结构和光学线性响应函数,从理论上给出了 ZnO 材料电子结构与光学性质的关系。所有计算都是基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法。利用精确计算的能带结构和态密度分析了带间跃迁占主导地位的 ZnO 材料的介电函数、反射谱、反射率以及消光率,理论结果与实验符合甚佳,为 ZnO 光电材料的设计与应用提供了理论依据。同时,计算结果也为精确监测和控制 ZnO 材料的生长过程提供了可能性。

关键词: 光学材料; ZnO; 光学性质; 电子结构; 密度泛函理论; 第一性原理
中图分类号: TN304.2 文献标识码: A

First-Principles Calculation of Electronic Structure and Optical Properties of ZnO

Zhang Fuchun^{1,2} Deng Zhouhu² Yan Junfeng² Zhang Zhiyong²

(¹ College of Physics & Electronics, Yanan University, Yanan 716000)
(² School of Information Science and Technology, Northwest University, Xian 710069)

Abstract: The electronic structures and optical linear response functions of ZnO are calculated, the relationships between electronic structures and optical properties are investigated by using first-principles ultra-soft pseudo-potential approach of the plane wave based upon the density functional theory. The dielectric functions, reflection spectra, refractive index and extinction coefficient of ZnO dominated by electron inter-band transitions are analyzed in terms of the precisely calculated band structure and density of state. The theoretical results agree well with the experimental value, offering theoretical data for the design and application of optoelectronic materials of ZnO. Meanwhile, the calculated results also enable more precise monitoring and controlling during the growth of ZnO material.

Key words: optical materials; ZnO; optical properties; electronic structure; density function theory; the first-principles

1 引 言

氧化锌 (ZnO) 是一种新型的 II-VI 族宽禁带 ($E_g = 3.37$ eV) 化合物半导体材料,与 GaN 等其它光电子材料相比,具有低介电常量、大光电耦合率、高的化学稳定性以及优良的压电、光电特性。特别是 ZnO 的激子束缚能高达 60 meV,是一种在紫外和蓝光发射方面很有前途的新型光电子材料。现已在太阳能电池^[1]、液晶显示器^[2]、气体传感器^[3]、紫

外半导体激光器^[4]以及透明导电薄膜^[5]等方面具有广泛的应用前景。

目前,尽管对 ZnO 电子结构、缺陷态和表面等方面进行了大量的理论和实验研究,但是确切的电学性能、光学性能的认识,仍存在着分歧。尤其是 ZnO 发光机理的研究报道较少。因此对 ZnO 晶体电子结构、缺陷态以及发光机理的研究是今后 ZnO 材料研究的主要方向。而且,对 ZnO 材料光学性质

* 国家自然科学基金(60472068, 10271093)和延安大学科研基金(YDK2005-027)资助课题。

作者简介: 张富春(1972~),男,陕西榆林人,延安大学讲师,硕士研究生,主要从事光电子材料的分子模拟研究。

E-mail: caiyanzhang@sohu.com

收稿日期: 2006-02-04;收到修改稿日期: 2006-04-11

的理论研究与实验研究同样重要,近年来,密度泛函理论(DFT)的第一性原理已用来研究这类材料的光学性质^[6]。本文采用密度泛函理论框架下的广义梯度近似下的平面波超软赝势法,计算了 ZnO 电子结构和光学性质之间的关系。并与相关文献进行了比较。

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构,属于 $P6_3mc$ 空间群,对称性 C_{6v} , 晶格常数 $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。其中 c/a 为 1.602, 较理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小。C 轴方向的 Zn-O 键长为 0.1992 nm, 其他方向为 0.1973 nm, 其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成。其超晶胞结构如图 1 所示。

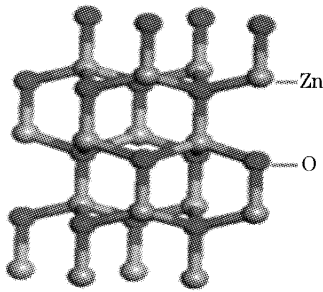


图 1 氧化锌超晶胞
Fig. 1 ZnO supercell

从图 1 中可以看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥, 它的棱长小于底面边长, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长。因此晶体中 O^{2-} 配位多面体为 $Zn-O_4$ 四面体, Zn^{2+} 配位情况与 O 的相似。

2.2 计算方法

文中所有的计算由 Material studio 3.2 中的 Castep 软件包完成的。Castep 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序。利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[7]。

密度泛函理论中, 单电子运动的薛定谔方程可以表示为(原子单位)

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}), \quad (2)$$

其中 Z_q 为核电荷, $\Phi_i(\mathbf{r})$ 表示单电子波函数, n_i 表示本征态的电子占据数, $\rho(\mathbf{r})$ 表示多电子密度。(1) 式中第 1 项代表体系中有效电子动能; 第 2 项代表原子核对电子的吸引能, 其具体形式采用规范保持赝势(norm-conserving pseudopotential)表达; 第 3 项是电子之间的库仑能; 第 4 项 V_{xc} 是交换和相关能, 其具体形式可由局域密度近似和广义梯度近似等表示。

在模拟过程中, 采用周期性边界条件, 单电子轨道波函数满足布洛赫(Bloch)定理, 采用平面波基组展开为

$$\Phi_i^t(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_g c_i^t(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (3)$$

(3) 式中, \mathbf{g} 是原胞的倒格矢, \mathbf{k} 是第一布里渊(Brillouin)区的波矢, $c_i^t(\mathbf{g})$ 是单电子轨道波函数的傅里叶(Fourier)级数。

计算用的晶格常量都为实验值, 计算中选用基于广义梯度近似交换关联近似的超软(UltraSoft)赝势, 平面波截断能量 $E_{cut} = 460 \text{ eV}$, 迭代过程中的收敛精度为 $2 \times 10^{-6} \text{ eV}$, 作用在每个原子上的力不大于 $5 \text{ eV}/\mu\text{m}$, 内应力不大于 0.1 GPa , 布里渊区的积分计算采用 $13 \times 13 \times 7$ 的 Monkhorst-park 特殊 K 点对全布里渊区求和, 快速傅里叶变换(FFT)为 $30 \times 30 \times 54$ 。能量计算都在倒易空间中进行, 为了得到稳定精确的计算结果, 我们先优化晶胞的结构, 得到晶胞参量后, 再优化其内坐标的方法。对于光学性质的计算我们还采用了剪刀算符修正(修正值依据我们的能带计算结果为 1.9 eV)与交换关联(XC)函数修正, 以进一步提高此次计算的精确度。

2.3 光学性质的理论描述

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常量 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ 来描述, 其中

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (5)$$

根据直接跃迁几率的定义和克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)色散关系可以推导出晶体介电函数虚部、实部、吸收率, 反射率等, 具体推导过程^[8]不再赘述。给出与本文有关的结果:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2 \delta[E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega], \quad (6)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{(2\pi)} \frac{|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(k) - E_V(k)]} \frac{\hbar^3}{[E_C(k) - E_V(k)]^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (7)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 - \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (8)$$

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

其中 C、V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, $|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率。 $E_C(\mathbf{K})$ 、 $E_V(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级。以上关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理。而且从某种意义上说, 复介电响应函数 $\epsilon(\omega)$ 比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 更易于与物理过程的微观模型及固体的微观

电子结构联系起来。

3 计算结果与讨论

3.1 ZnO 体相计算结果与讨论

利用实验晶格参量计算了理想 ZnO 晶体的电子结构, 包括能带结构、总体态密度、分波态密度。计算结果如图 2、图 3 所示。计算结果与实验结果^[9]和用其他理论方法计算的结果相似^[10~12]。

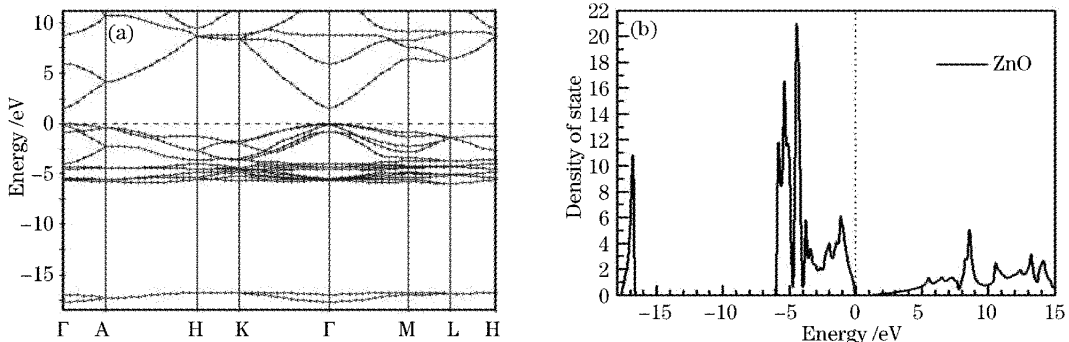


图 2 ZnO 晶体能带结构(a), 总体动态密度(b)

Fig. 2 Calculated band structure (a), total density (b) of state of ZnO

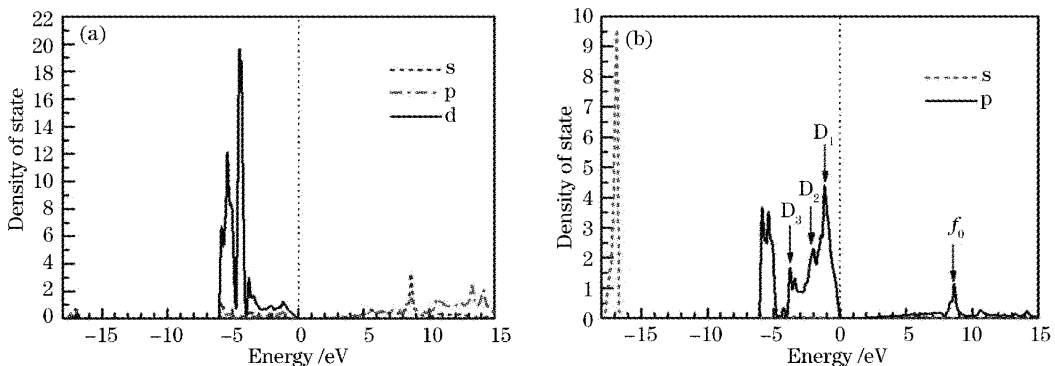


图 3 Zn (a), O (b) 原子的分波态密度

Fig. 3 Calculated partial density of state of Zn (a), O (b)

从图中可以看出, ZnO 的价带基本上可以分为两个区域, 即 $-6.0 \sim -4.0$ eV 的下价带, $-4.0 \sim 0.0$ eV 的上价带区。显然, ZnO 上价带区主要是由

O2p 态形成的; 而下价带区则主要是 Zn3d 态贡献的; 由 O2s 态贡献的在 -17.5 eV 处的价带部分与其他两个价带之间的相互作用较弱, 不做讨论。导

带部分主要来源于 $Zn4s$ 、 $O2p$ 态的贡献,且电子具有明显的从 $Zn4s$ 态到 $O2p$ 态的跃迁过程,引起 O 位置处的局域态密度的引力中心向低能级方向移动,表明理想 ZnO 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属氧化物半导体材料。尽管采用了广义梯度近似,计算得带隙值($E_g = 1.5$ eV)仍然偏低,这主要是由于局域密度近似与广义梯度近似都存在 E_g 计算值偏低的普遍问题^[13],对 ZnO 晶体而言,主要是计算中过高地估计了 $Zn3d$ 的能量,造成 $Zn3d$ 与 $O2p$ 相互作用的增大,结果使价带带宽增大,带隙偏低。这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析,尤其是对于 Γ 点处的能带结构与以前的理论和实验值完全符合^[9~12]。从计算的能带图 2 可以看出 ZnO 是一种直接禁带半导体,导带底和价带顶位于布里渊区中的 Γ 点处。而对于来源于 $Zn3d$ 态的下价带部分能级变化非常缓慢,而 $O2p$ 贡献的上价带部分相对于导带却比较平滑,因此价带空穴具有较大的有效质量,这或许是造成 ZnO 材料实现 p 型掺杂困难最主要原因之一。

表 1 反射、透射能量损失谱实验值与理论值对比

Table 1 Comparison of experimental and theoretical values by reflection electron energy loss (REEL) and transmission electron energy loss (TEEL)

Method	Inter-band transition peaks/eV											Plasma peak /eV
Theoretical value	3.5	5.1	9.2	11.4	14.3	16.2	19.2	21.5	31.3	34.5	18.4	
REEL	4.6		9.2				13.2	21		18.8		
TEEL	3.8	5.5	9.5	11.7	13.5			22		18.8		
$Im(1/\epsilon)$	3.4	5.4	9.0	11.6	13.2							18.8
Synchrotron radiation($E \perp C$)	3.3	9.25		11.4	18.2		19.1	21.5	23.8	25		
Synchrotron radiation($E \parallel C$)	3.3	9.3	11.2	13.6	18~19		21.4	23.5	25			

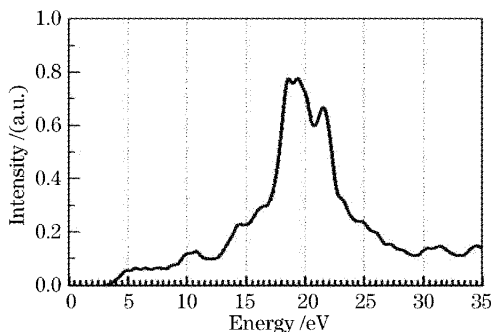


图 4 理论计算的 ZnO 能量损失函数

Fig. 4 Theoretically calculated energy-loss function $Im(-1/\epsilon)$ for ZnO

3.2.2 ZnO 折射率和消光率

图 5 是理论计算的折射率 n 和消光率 k 以及实验数据,从图 5 可知, $n_0 = 2.10$, 与实验值 2.009 ^[18]

3.2 光学性质计算结果与讨论

3.2.1 ZnO 能量损失函数

图 4 为理论计算的能量损失函数 $Im(-1/\epsilon)$ 。从图中可知, ZnO 最大的能量损失峰大约为 18.4 eV, 对应于 ZnO 体相等离子体边缘能量, 与用电子能量损失谱实验测得的实验值 18.8 eV^[14~17] 完全符合。另外, 在 3.5 eV, 5.1 eV, 9.2 eV, 11.4 eV, 14.3 eV, 21.5 eV 等对应的次能量损失峰, 也与实验结果一致。计算显示在 16.2 eV, 19.2 eV, 31.3 eV, 34.5 eV 处出现了实验上没有测到的四个峰, 具体的对应结果如表 1 所示^[14~16]。根据计算的 O 与 Zn 的分波态密度知: 5.1 eV, 9.2 eV, 11.4 eV 的峰值应为 $O2p$ 态到未占据导带的跃迁, 而 14.3 eV 和 19.2 eV 来源于 $Zn3d$ 与 $O2s$ 能级跃迁, $5\sim 13$ eV 能量区的跃迁主要来源于 $Zn3d$ 与 $O2p$ 能级。在等离子体边缘能量区出现的 19.2 eV 峰值与实验上测得的最大能量损失峰较宽的实验事实^[14~16] 吻合, 表明在离子体边缘峰位处还存在其它的跃迁峰。

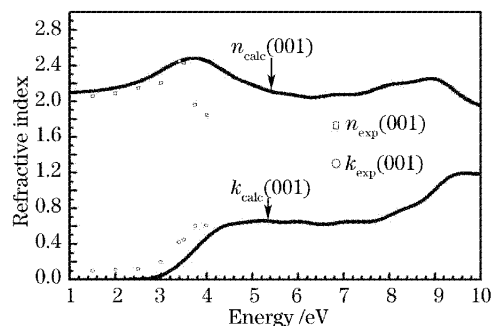


图 5 理论和实验观察的 $ZnO(001)$ 方向的折射率

Fig. 5 Theoretically calculated and observed refractive index of ZnO along (001) direction

完全符合, 计算的折射率最大峰值处的值为 2.49 eV 和 3.61 eV 与实验值^[19] 2.36 eV 和 3.4 eV 对应。所以折射率在低能段与实验值完全对应, 只是

峰的位置向高能端发生了 0.21 eV 的移动,这是理论计算中不可避免的,但其整体趋势与实验曲线完全符合。同时,消光率 k 在带边显示出强烈的吸收特征。

3.2.3 ZnO 反射光谱

图 6(a)为理论计算的随光子能量变化的反射光谱图(分析时采用了非极化方法,即垂直入射光不存在极化方向,是各种极化光的平均值)。由图 6(a)可知,在 3.2 eV, 8.5 eV, 11.5 eV, 12.6 eV, 14.7 eV, 16.2 eV, 17.9 eV, 20.4 eV, 23.5 eV 出现了一系列的反射峰,这些反射峰与实验峰值^[14,15]基本一致,实验图谱^[15]如图 6(b)所示,具体的峰值对应如表 2。从表 2 中可以看出,在低能段理论值与实验值完全符

合,在高能段理论峰值较实验值向高能端移动了大约 1 eV,但是其能量差值与实验值是一致的。在图 6(a)的反射谱中,ZnO 反射谱带间跃迁主要发生在大于 10 eV 的高能区,这表明 $O2s$ 与 $Zn3d$ 电子具有很深的能级,这与 ZnO 具有离子性的特征是相符的,也与计算的能带结构和态密度是一致的。根据现有对 ZnO 电子结构的认识和此次计算的结果可知,ZnO 的价带电子态不是均匀分布的,主要由 $Zn3d$ 态贡献的下价带区和 $O2p$ 贡献的上价带其态密度表现出强烈的局域化特征,对 ZnO 电子结构及成键特征具有重要影响,向导带的跃迁过程是最重要的。因此反射光谱主要分布于 10 eV 以上的高能区的计算结果就是可以理解的。

表 2 实验反射谱与理论值对比

Table 2 Comparison of theoretical and experimental reflectance spectra values

Method	Reflectance peaks /eV									
Theoretical value	3.2	8.5	11.5	12.6	14.7	16.2	17.9	20.4	23.5	
Experimental value ($E \perp C$)	3.3	8.6	11	12.5	13.8	15.2	17	20.5	20.9	23
Experimental value($E \parallel C$)	3.34	8.8	10.2	11.5	13.8	15.2	16.2		21	23.5

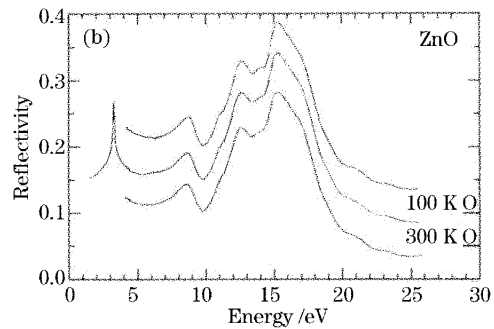
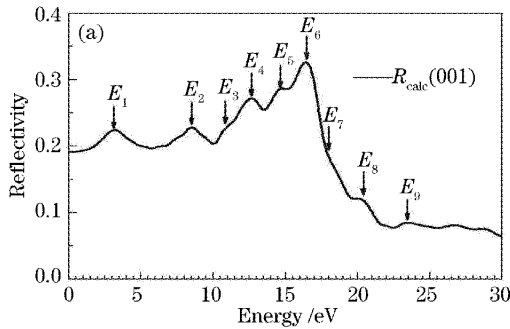


图 6 理论计算(a),实验(b)的 ZnO 反射谱

Fig. 6 Theoretical (a), experimental (b) reflection spectra for ZnO

3.2.4 ZnO 复介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,反映了固体能带结构及其它各种光谱信息^[8]。ZnO 作为直接宽带隙半导体材料,其光谱是由能级间电子跃迁所产生的,各个介电峰可以通过 ZnO 能带结构和态密度来解释。图 7(a)、图 7(b)为理论计算的 ZnO 复介电函数随光子能量变化的曲线图,图 7(c)为实验图谱。通过对比知,理论图谱与试验图谱基本符合,主要的跃迁峰位一致,在低能段与实验数据^[15~21]完全吻合。对(001)方向而言,在低能段,介电实部随能量的增加而增大,当能量大约为 3.48 eV 时达到最大值[(111)和(110)方向的最大值分别在 2.93 eV 与 2.78 eV 处],对应于反射谱中 $E_1 = 3.2$ eV 处的带边反射峰 E_1 。然后随光子能量增大而逐渐减小,此时带间跃

迁电子的光吸收明显增强,反射强度减弱。当光子能量位于 12.1~17.3 eV 时, $\epsilon_1 > 0$ 。此时 ϵ_1 随能量增加而急剧下降,在 16.2 eV 处对应于反射谱中的最强峰 R_6 ,其他反射谱的峰值与实验峰值基本一致。另外,计算结果还显示吸收带边强烈依赖于电磁场极化方向,依次按照(111)、(110)、(001)方向增大。因此对于制备基于 ZnO 材料的优质透明导电薄膜材料而言,沿(001)方向将是最稳定的晶体生长方向,这一理论结果与实验事实完全一致。

图 7(b)中计算的介电函数虚部 ϵ_2 与实验曲线^[15]吻合,计算得到的静态介电常量 $\epsilon_0 = 4.22$,与实验值 4.00^[22]一致。图中示出了 10 个介电峰[在这里只对(001)方向做详细的讨论] $I_0, I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, I_6, I_7, I_8, I_9$,对应的光子能量分别为 3.21 eV、4.39 eV、5.82 eV、6.88 eV、9.20 eV、10.12 eV、

13.09 eV、14.99 eV、16.53 eV、20.82 eV。与其他一些化合物半导体材料相比,ZnO 带间光跃迁更复杂,因为在很小的布里渊区内,ZnO 价带顶以下和导带底以上存在许多折叠和弥散的导带和价带,除选择定则规定的禁戒跃迁外, K 空间几乎所有的点都可以发生价带到导带的垂直跃迁。图 7(b)中所示的理论曲线表明 ZnO 介电光谱的大体特征,在 $I_0=3.21$ eV 处的介电峰对应于直接跃迁阈,与价带顶 Γ_9 到导带底 Γ_7 跃迁有关。但 I_0 吸收限较弱,这可以根据 ZnO 的能带结构图 2 给出定性解释。在导带中,导带底 Γ_7 附近被能级占据的每单位能量间隔所对应得 K 空间的体积不大,因此其吸收限很弱,此带边吸收来源于 $O2p$ 与 $Zn4s$ 轨道能级之间的电子跃迁;在 $I_1=4.39$ eV 附近有一个陡峭的吸收限 I_1 ,因为由价带色散和导带色散曲线知,在 Γ 点处,价带顶简并能级到导带底的跃迁概率很小,不可能形成这么强的介电峰。从 O 的分波态密度知其主要来源于上价带 $O2p$ 峰 D_1 到未占据导带之间的跃迁; $I_6=13.09$ eV 附近出现了一个高峰来源于下价带 $Zn3d$ 态到导带 $O2p$ 态中 f_0 峰处的跃迁 ($I_6=4.47+8.7=13.17$ eV)。图中也标出其他的介

电峰特征,但是上述三点说明了共价结构起决定作用的 ZnO 半导体光电子材料中联合态密度临界点对吸收光谱结构的影响。 $I_2=5.82$ eV 对应的介电峰,在 ZnO 的能带结构中没有理想的跃迁过程对应,但是由于 ZnO 中缺陷在导带底引入了许多空的缺陷态,此峰正好位于上价带到缺陷能级的跃迁区域; $I_3=6.88$ eV 介电峰应该来源于 $Zn3d$ 与 $O2p$ 轨道能级的跃迁,而介电峰 I_5 和 I_6 两个介电峰能量间隔为 0.90 eV,与图 3(a)中由 $Zn3d$ 贡献的下价带中两个峰的分裂吻合(两峰能量差刚好为 0.91 eV)。所以指认它们是下价带 $Zn3d$ 轨道能级与 $O2s$ 轨道能级的跃迁就是可以理解的; $I_7=14.99$ eV 和 $I_8=16.53$ eV 根据 O 的分波态密度图 3(b)知,它应该来源于上价带 $O2p$ 态 D_2 和 D_3 到导带 $O2s$ 与 $Zn4s$ 处 f_0 的跃迁,因为这两个介电峰的能量差值与 D_2 与 D_1 的能量差相等; $I_9=20.82$ eV 的峰来源于下价带 $Zn3d$ 与 $O2s$ 间的跃迁。以上分析的这些介电峰与图 6(a)反射谱中给出的各个反射峰对应,都是固体电子在光电磁波场微扰作用下发生带间跃迁的宏观表现,即反射峰跃迁机制与介电谱吸收峰跃迁机制相一致^[8]。

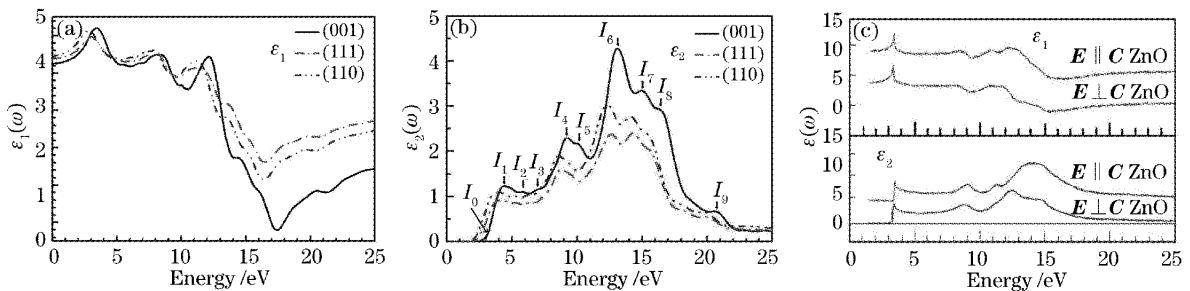


图 7 理论计算的 ZnO 介电函数实部(a),虚部(b),ZnO 实验介电函数谱(c)

Fig. 7 Theoretically calculated real parts (a), imaginary parts (b), experimental spectra (c) of dielectric function of ZnO

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了 ZnO 电子结构和光学性质之间的关系。

ZnO 理论预测是一种直接禁带半导体材料,导带底和价带顶都位于布里渊区中心 Γ 点处,直接带隙 3.37 eV。

利用材料模拟软件 Material Studio 3.2 精确计算了介质跃迁矩阵元,给出了 ZnO 电子结构、态密度、介电函数、折射率、消光率以及其它相关光学参量,理论结果与试验结果一致。

利用半导体带间跃迁理论和 ZnO 电子结构信息,对介电谱图和反射谱图的峰值进行了指认和判

别,为试验图谱解析和精确监测和控制 ZnO 材料的生长提供了理论依据。

参 考 文 献

- 1 Bär M, J. Reichardt, A. Grimm *et al.*. Zn(O, OH) layers in chalcopyrite thin-film solar cells; Valence-band maximum versus composition[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98** (5): 053702-1 ~ 053702-8
 - 2 Hyun-Jin Kim, Ho-Nyeon Lee, Jae-Chel Park *et al.*. The mechanism of improvement of contact resistivity in TFT-LCDs between IZO layers and Al-based metal lines by diffusion of Mo atoms[J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2002, **2**(6): 451 ~ 454
 - 3 Huo Hongbo, Fan Zhengxiu. ZnO thin films transmission NO_x gas sensing[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(12): 1676 ~ 1680 (in Chinese)
- 贺洪波,范正修. 杂质银对氧化锌薄膜气敏光学特性的影响[J].

- 光学学报, 1998, **18**(12): 1676~1680
- 4 Rui Jinhong, Jiand Dashao, Hong Bohe *et al.*. Effects of oxygen partial pressure on optical absorption edge and UV emission energy of ZnO films[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(7): 428~431
- 5 Peng Xingping, Yang Yinghu, Song Changan *et al.*. Preparation and study of properties of indium-doped ZnO films on Si substrates[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(11): 1459~1462 (in Chinese)
- 朋兴平, 杨映虎, 宋长安 等. In 掺杂 ZnO 薄膜的制备及其特性研究[J]. 光学学报, 2004, **24**(11): 1459~1462
- 6 Xiao Qi, Qiu Guanzhou, Qin Wenqing *et al.*. Density Function calculation of electronic structure and optical properties of FeS₂ (Pyrite)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1501~1506 (in Chinese)
- 肖 奇, 邱冠周, 覃文庆 等. FeS₂ (Pyrite) 电子结构与光学性质的密度泛函计算[J]. 光学学报, 2002, **22**(12): 1501~1506
- 7 M. D. Segall, J. D. Philip Lindan, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation; ideas, illustrations and the castep code[J]. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2002, **14**(11): 2717~2744
- 8 Sheng Xuechu. *The Spectrum and Optical property of Semiconductor* [M]. Beijing: Science press, 1992. 76~94 (in Chinese)
- 沈学础. 半导体光谱和光学性质(第 2 版)[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 76~94
- 9 U. Rössler. Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors [J]. *Phys. Rev.*, 1969, **184**(3): 733~738
- 10 Yong-Nian Xu, Ching W Y. Electronic, optical, and structure properties of some wurtzite crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **48**(7): 4335~4351
- 11 Andrea Dal Corso, Michel Posternak, Raffaele Resta *et al.*. An initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(15): 10715~10719
- 12 Xu Penshou, Sun Yuming, Shi Chaoshu *et al.*. Electronic structure of defects in ZnO [J]. *Science China (A)*, 2001, **31**(4): 358~369 (in Chinese)
- 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑 等. ZnO 及其缺陷电子结构[J]. 中国科学(A 辑), 2001, **31**(4): 358~369
- 13 W. Y. Ching, Yongnian Xu, K. W. Wong. Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **40**(11): 7684~7695
- 14 R. L. Hengehold, R. J. Almassy, F. L. Pedrotti. Electron energy-loss and ultraviolet-reflectivity spectra of crystalline ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(12): 4784~4790
- 15 John L. Freeouf. Far-ultraviolet reflectance of II-VI compounds and correlation with the penn-phillips gap[J]. *Phys. Rev. B*, 1973, **7**(8): 3810~3830
- 16 R. L. Hengehold, F. L. Pedrotti. Plasmon excitation energies in ZnO, CdO and MgO[J]. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**(1): 287~291
- 17 H. C. Ong, J. Y. Dai, G. T. Du. Studies of electronic structure of ZnO grain boundary and its proximity by using spatially resolved electron energy loss spectroscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(2): 277~279
- 18 S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip *et al.*. Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. *Progress in Materials Science*, 2005, **50**(3): 293~340
- 19 R. Matz, H. Lü. Ellipsometric spectroscopy of the ZnO nonpolar (1100) surface[J]. *Appl. Phys.*, 1979, **18**(4): 123~130
- 20 K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama *et al.*. spectroscopic ellipsometry of epitaxial ZnO layer on sapphire substrate[J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(11): 7820~7824
- 21 Hisashi Yoshikawa, Sadao Adachi. Optical constants of ZnO[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(1): 6237~6243
- 22 Walter A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids* [M]. New York: Dover press, 1989. 121~160