

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

徐朝鹏 张文秀 王永贞 张磊 纪亮亮

燕山大学信息科学与工程学院,河北省特种光纤与光纤传感重点实验室,河北 秦皇岛 066004

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法,建立了纯InI超胞模型以及两种不同Pb掺杂量的 $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}$ ($x=0.125,0.25$)超胞模型,结构优化后,计算了掺杂前后体系的能带结构、态密度和吸收光谱。几何结构的计算结果表明,随着Pb掺杂量的增加,掺杂体系晶格常数改变,体积减小,能量降低,结构更加稳定。电子结构的计算结果表明,掺杂后费米能级进入导带,掺杂体系均为高掺杂。同时,掺杂体系的最小光学带隙增大,电子有效质量减小,电导率增大。光学性质的计算结果表明,掺杂后吸收光谱蓝移,证明了Pb掺杂使InI最小光学带隙增大。所得结果为掺杂改善InI材料光电特性的实验研究提供理论指导。

关键词 材料; $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}$; 第一性原理; 光学带隙

中图分类号 O474; O738 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.1216001

First Principle Study about the Effect of Pb-Doping on Optical Band Gap and Conductivity of InI

Xu Zhaopeng Zhang Wenxiu Wang Yongzhen Zhang Lei Ji Liangliang

School of Information Science and Engineering, The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract Based on the density functional theory and using the first-principles plane-wave ultra-soft pseudopotential method, The models are set up for a pure InI and two different concentrations of Pb-doped $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}$ ($x=0.125,0.25$). After the geometry optimization is finished, the band structures, the total electron density of states and absorption spectrum are calculated. The calculated results of the geometrical structure show that with the Pb doping consistence increase, the lattice constants change, the volume of lattice reduces, the energy of doping system decreases thereby making the structure more stable. Electronic structure calculation indicates that Fermi energy level enter into the conduction band, the doping system are high doped. Meanwhile in the doping system, the optical band gap increases, the electron effective mass decreases, the conductivity increases. Optical properties calculation indicates that the absorption spectrum of the doping system is blue-shifted, indicates that Pb doping makes the optical band gap of InI system increase. It shows that these results provide theoretical guidance for the experimental study of optical and electrical properties of doped InI material.

Key words materials; $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}$; first principle; optical band gap

OCIS codes 160.1890; 160.6000; 160.4760

1 引言

碲化铟(InI)是一种直接带隙半导体材料,室温下禁带宽度约为 $2\text{ eV}^{[1]}$,其原子序数较高,电阻率较大且具有较高的载流子迁移率-寿命积,是一种极具潜力的半导体光电子材料。InI对 γ 射线有较高的阻止本领,因

收稿日期: 2015-06-05; 收到修改稿日期: 2015-07-28

基金项目: 河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(13961103D)、中国电子科技集团公司第四十六研究所创新基金(CJ20120208)、河北省高层次人才资助项目(C2013003040)、燕山大学青年教师自主研究计划(13LGA011)。

作者简介: 徐朝鹏(1977—),男,博士,教授,主要从事光学材料的研制、计算等方面的研究。E-mail: xuzhaopeng@ysu.edu.cn

此由 InI 材料制成的室温核辐射探测器具备较高的能量分辨率和探测效率,且相比于其他室温核辐射探测材料如:HgI₂、CdTe、TlBr等,In 和 I 的毒性相对较小,这些优点使得 InI 材料成为近年来核辐射探测领域的研究热点之一。

迄今为止,关于 InI 的研究主要集中在改进制备工艺和提纯上^[2-3]。1955年,Jones 等^[1]首次合成了 InI 单晶,并分析了 InI 的晶体结构。1993年,Kolinko^[4]计算了 InI 晶体的能带结构,得出了 InI 晶体是类碘化铊(TlI)结构。2011年,美国伊利诺伊理工大学的 Nicoara 等^[5]用 Czochralski 法生长出电阻率为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 InI 晶体。2012年,美国布鲁海文国家实验室的 Hossain 等^[6]生长出电阻率为 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 InI 晶体,提高了 InI 晶体的核辐射探测性能。理论研究方面,2011年,美国橡树岭国家实验室的 Biswas 等^[7]利用第一性原理研究了 InI 晶体的本征缺陷,结果表明:InI 晶体中存在的空位会降低载流子迁移率,对 InI 晶体的核辐射探测性能产生了不利影响。

以上对 InI 的研究多集中在 InI 纯度和内在缺陷对其核探测性能的影响,晶体掺杂也是调制材料电子结构改善材料性能的一种有效方法^[8],如在 CdTe 中掺杂 Zn,当 Zn 的掺杂原子数分数为 2.5%~25%时,Cd_{1-x}Zn_xTe 晶体的辐射探测性能更好^[9],并且 Cd_{1-x}Zn_xTe 材料已被广泛应用于核辐射探测器中。因此,在 InI 中掺杂合适的元素应该也可以改善 InI 晶体的核辐射探测性能。禁带宽度和电阻率是影响材料核探测性能的两个参数,较大的禁带宽度和较高的电阻率能够保证探测器在室温工作时具有较低的漏电流。徐朝鹏等^[10-11]利用第一性原理研究了 Tl、Ge 掺杂对 InI 晶体电子结构以及光学性质的影响,结果表明:掺 Tl 后体系的禁带宽度增大,吸收光谱蓝移。掺 Ge 后体系的电导率减小,电阻率增大,证明了 Tl、Ge 掺杂能够改善 InI 晶体的核探测性能。考虑到文献[11]在 InI 中掺入 Ge 原子较好地改善了 InI 的核探测性能。本文选用与 Ge 同一主族的 Pb 作为掺杂元素,Pb 是所有稳定化学元素中原子序数最高的,它具有较大的密度(11.34 g/cm^3),Pb 原子半径(14.7 nm)与 In 原子半径(14.4 nm)接近,且 Pb 原子与 In 原子的价电子壳层结构相近,容易实现替位式掺杂。此外,PbI₂也是一种极有前景的室温核辐射探测器材料^[12]。本文通过第一性原理计算,以不同掺杂浓度的 Pb 原子取代 In 原子的 InI 超原胞为模型,对 InI 超原胞模型进行几何结构优化,计算并分析了掺杂体系的最小光学带隙、载流子迁移率、电导率以及吸收光谱。所得结果对今后开展的实验研究具有一定的借鉴性。

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

InI 是底心正交晶体,属于 Cmcm(63)空间群,常温下呈紫红色。InI 晶体的晶格常数为: $a=0.475 \text{ nm}$, $b=1.276 \text{ nm}$, $c=0.491 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ^[11],InI 原胞中共有 4 个原子。考虑到 InI 晶体的体相结构特征,在计算中分别在 InI 原胞的 a 、 c 基矢量方向上扩展两个单位,即采用 $2 \times 1 \times 2$ 的超原胞作为基本计算单元,超原胞由 4 个 InI 原胞组成,总原子数为 16 个。选择纯 InI 超原胞模型、一个 Pb 原子替代一个 In 原子的 In_{0.875}Pb_{0.125}I 超原胞模型和两个 Pb 原子替代两个 In 原子的 In_{0.75}Pb_{0.25}I 超原胞模型分别进行计算。

2.2 计算方法

本文采用 Materials Studio 5.0 计算软件中的 CASTEP^[13-14]模块进行计算。其中,交换-相关能选用基于第一性原理的广义梯度近似(GGA)下 PBE^[15](Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函来描述,它是目前较为准确的电子结构的理论计算方法^[16-19]。电子与离子的相互作用选用超软赝势(USPP)^[20]进行描述。选取各原子的价电子组态分别为 Pb $5d^{10}6s^26p^2$ 、In $4d^{10}5s^25p^1$ 和 I $5s^25p^5$ 。平面波截断能设为 380 eV,布里渊区的 k 点选取为 $3 \times 4 \times 4$ 。用 BFGS 算法优化晶体结构,收敛精度设为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$,原子间作用力不超过 $0.5 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$,内应力不超过 0.1 GPa,最大位移不超过 $2.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 。

3 计算结果及讨论

3.1 InI 结构优化与稳定性分析

为得到精确和稳定的计算结果,首先对 InI 超原胞进行结构优化。In_{1-x}Pb_xI($x=0,0.125,0.25$)几何优化后的晶格参数、折合晶胞体积和总能量见表 1。由表 1 可知,计算得到的 InI 的晶格参数 $a=0.483 \text{ nm}$, $b=1.297 \text{ nm}$, $c=0.497 \text{ nm}$ 与实验值 $a=0.475 \text{ nm}$, $b=1.276 \text{ nm}$, $c=0.491 \text{ nm}$ 接近。优化得到的 In_xPb_{1-x}I 晶胞体积随着掺杂量的

增大而减小。这是由于 Pb^{2+} 的半径为0.120 nm,而 In^{+} 的半径为0.132 nm。根据量子化学理论,当离子半径小的 Pb^{2+} 替换离子半径大的 In^{+} 时,晶体体积应该减小,但 Pb^{2+} 取代 In^{+} 引入了多余的正电荷,电荷之间的排斥力引起晶体体积增大^[21]。由于前者的作用大于后者,所以掺杂之后晶体体积减小。从表1中还可以得出,随着掺杂量的增大, $In_{1-x}Pb_xI$ 的总能量越来越低,结构越来越稳定。

表1 结构优化后 $In_{1-x}Pb_xI(x=0,0.125,0.25)$ 的晶格参数、折合晶胞体积和总能量(1 Å=0.1 nm)

Table 1 Lattice constants ,cell volume and total energies for $In_{1-x}Pb_xI(x=0,0.125,0.25)$ after geometry optimization (1 Å=0.1 nm)

Type	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	E / eV
InI	4.75 ^[3]	12.76 ^[3] ,12.97	4.91 ^[3]	—	—
$In_{0.875}Pb_{0.125}I$	4.83	12.97	4.97	628.89	-14999.25
$In_{0.75}Pb_{0.25}I$	4.88	13.04	4.88	621.37	-15097.01
$In_{0.75}Pb_{0.25}I$	4.98	13.22	4.64	611.53	-15195.23

3.2 纯InI的能带结构分析

计算得出的本征InI(2×1×2)超原胞的能带结构如图1所示,CASTEP定义的费米能级为图中零点的位置,以下类同。计算得到InI的禁带宽度值为1.39 eV,而禁带宽度实验值为2.0 eV,禁带宽度计算值小于实验值,这是由于在GGA模型中,低估了激发态电子之间的关联作用^[22]。本文是做相同条件下纯净与掺杂体系之间相对值的比较,因此GGA近似带来的误差并不影响对计算结果的讨论。

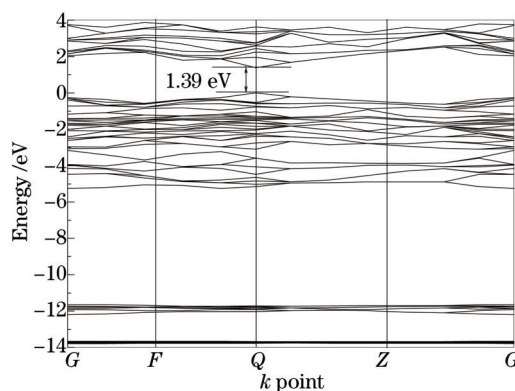


图1 纯InI能带结构图

Fig.1 Band structure of InI

3.3 高掺杂分析

文献[23]中指出当掺入杂质浓度数量级为 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 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等于 10^{18} cm^{-3} 时,材料为高掺杂的简并半导体。经过计算,得到几何优化后 $In_{0.875}Pb_{0.125}I$ 超原胞的杂质浓度为 $2.01 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $In_{0.75}Pb_{0.25}I$ 超原胞的杂质浓度为 $4.08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。这两种掺杂模型的掺杂浓度数量级均大于 10^{18} cm^{-3} ,均是高掺杂。此外,在后面的掺杂体系的能带结构和总态密度分析中也可以看出,掺杂后费米能级进入导带区域,同样验证了掺杂后的体系为高掺杂n型简并半导体。

3.4 最小光学带隙分析

计算得到的掺杂体系能带分布如图2。由图2可知, $In_{0.875}Pb_{0.125}I$ 超原胞和 $In_{0.75}Pb_{0.25}I$ 超原胞的费米能级均进入导带部分,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是在价带到费米能级附近及费米能级之上的导带之间。此时,由能带结构获得的能隙值不等于最小光学带隙值。

上面高掺杂分析中证明了掺杂后的体系为高掺杂n型简并半导体。对于高掺杂半导体材料,最小光学带隙值除了与能带结构中的能隙值有关,还与内部多体效应引起的带隙变窄^[24]以及B-M(Burstein-Moss)移动引起的带隙增大效应^[25]有关。因此,材料的光学带隙值 E_g^{opt} 由以下公式决定

$$E_g^{opt} = E_g + \Delta E_g^{B-M} - \Delta E_g^M, \quad (1)$$

式中 E_g 为理想条件下纯InI的带隙值, ΔE_g^{B-M} 为B-M移动造成的带隙增大量, ΔE_g^M 为带隙变窄量。根据图1、图2计算得出的带隙值以及(1)式,可以得到不同Pb掺杂浓度体系的光学带隙值 E_g^{opt} 、B-M移动引起的带

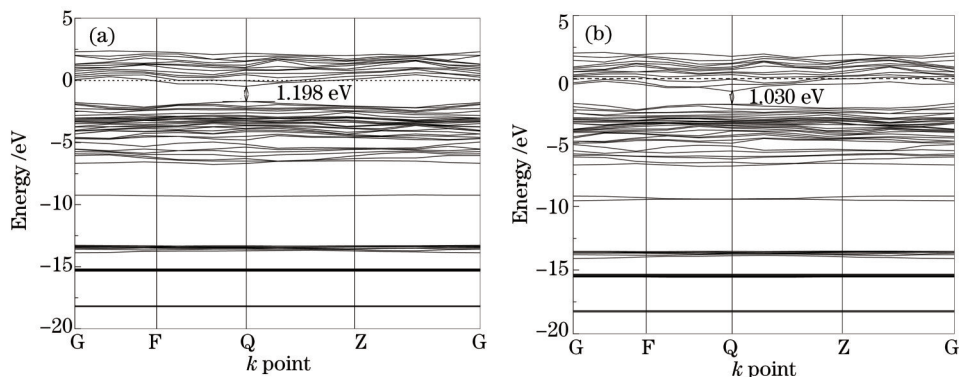


图2 Pb掺杂InI的能带结构 (a) $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$; (b) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

Fig.2 Band structure of Pb doped InI: (a) $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$; (b) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

隙增大量 ΔE_g^{B-M} 和带隙变窄量 ΔE_g^M , 如表2所示。根据表2数据可知, B-M移动引起的带隙增大明显大于多体效应引起的带隙变窄量, 计算得到的 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞的光学带隙值为 1.680, $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞的光学带隙值为 1.986, 相比于纯 InI 晶体的光学带隙值 1.39 均有明显的增大。即随着 Pb 掺杂浓度的增大, 掺杂体系的最小光学带隙增大。

表2 InI 以及 Pb 掺杂 InI 体系的带隙增大量 ΔE_g^{B-M} 、带隙变窄量 ΔE_g^M 和光学能隙值 E_g^{opt}

Table 2 Bandgap widening term ΔE_g^{B-M} , the bandgap narrowing term ΔE_g^M and the optical band gap E_g^{opt} in the InI and Pb doped InI systems

	InI	$\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$	$\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$
$\Delta E_g^{B-M} / \text{eV}$	0	0.482	0.956
$\Delta E_g^M / \text{eV}$	0	0.192	0.360
$E_g^{\text{opt}} / \text{eV}$	1.39	1.680	1.986

此外, 还可以根据各元素的分态密度图进一步分析掺杂 Pb 元素后体系最小光学带隙增大的机理。最小光学带隙的大小是由价带顶的位置和费米能级的位置共同决定的。对于不同 Pb 掺杂浓度的体系, 费米能级的位置是相同的, 因此, 要分析最小光学带隙增大的机理, 就是要分析 InI 掺杂不同浓度的 Pb 之后对体系价带顶的影响。图3为纯 InI、 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 和 $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 体系中各元素的分态密度。

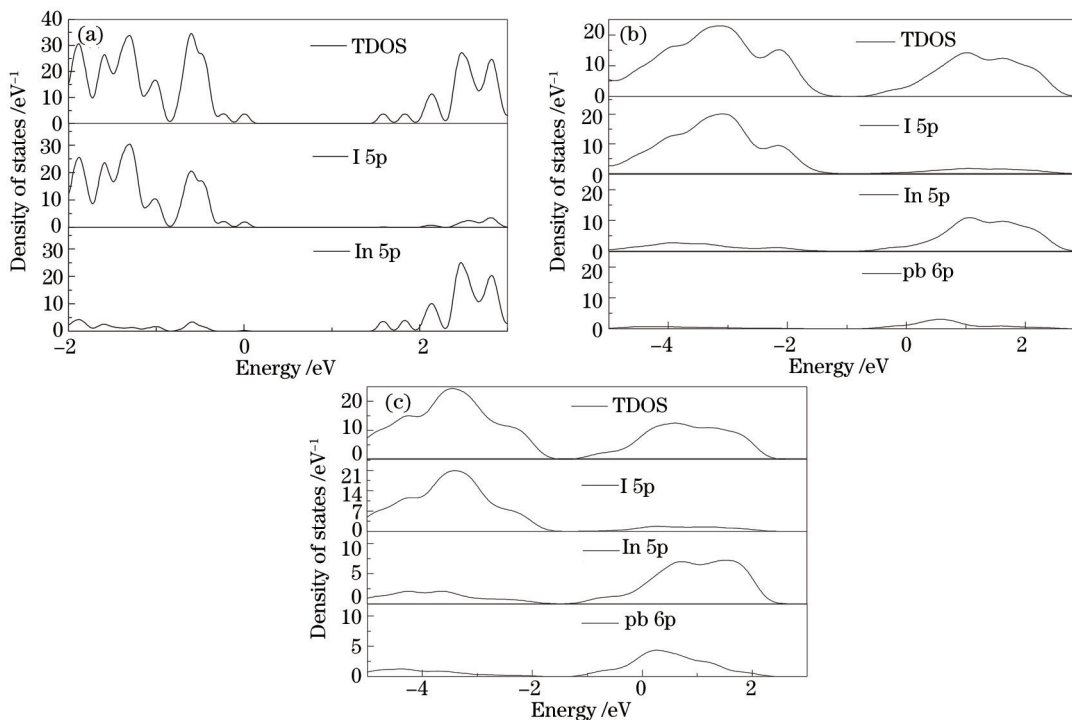


图3 总态密度(TDOS)和分态密度分布。(a) InI; (b) $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$; (c) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

Fig.3 Total density of state (TDOS) and partial density of states. (a) InI; (b) $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$; (c) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

由图3可知,随着Pb掺杂浓度的增加,导带和价带部分均向低能端移动,因为掺杂Pb后Pb-6p态电子对导带有贡献,I-5p态,Pb-6p态与In-5p态杂化,电子态均向低能端移动,杂化形成导带带尾效应,费米能级进入导带,形成了n型简并半导体,与以上高掺杂分析相一致。如图3(a)所示的纯InI总态密度(TDOS)和分波态密度图中,导带底是由In-5p态和I-5p态作用形成类s的反键构成的。掺杂后由于Pb-6p态电子能量比In-5p态电子能量低,Pb-6p态电子与I-5p态电子形成的类s的反键具有比In-5p态和I-5p态作用形成类s的反键更低的能量,因此导带下移。对于价带部分,价带顶主要由I-5p轨道控制,随着Pb掺杂浓度增加,I-5p轨道逐渐向低能端移动,因此,Pb掺杂之后体系价带顶下移,最小光学带隙增大,这有利于提高InI晶体的核辐射探测性能。

3.5 相对自由电子浓度分析

半导体物理学中指出:材料的导电性可以用电导率来表征,材料的电子电导率可表示为:

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

式中 δ_i 是电子电导率, n_i 是电子浓度, q 为电子电荷常量, μ_i 为电子迁移率。其中,进入导带的相对自由电子浓度可以利用Origin软件对总态密度图进行积分运算得出。积分范围是导带底能量到费米能级值。其中,费米能级值均为零。计算得出的掺杂体系总态密度分布如图4。计算得到 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞中进入导带的相对电子数为1.01, $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞中进入导带的相对电子数为3.46,设 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞进入导带的相对自由电子浓度为 n_1 , $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞进入导带的相对自由电子浓度为 n_2 。计算得到 n_1 和 n_2 的值分别为 $1.62 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $5.66 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $n_2 > n_1$ 。结果表明,随着Pb掺杂量的增加,掺杂体系中相对自由电子浓度增大。

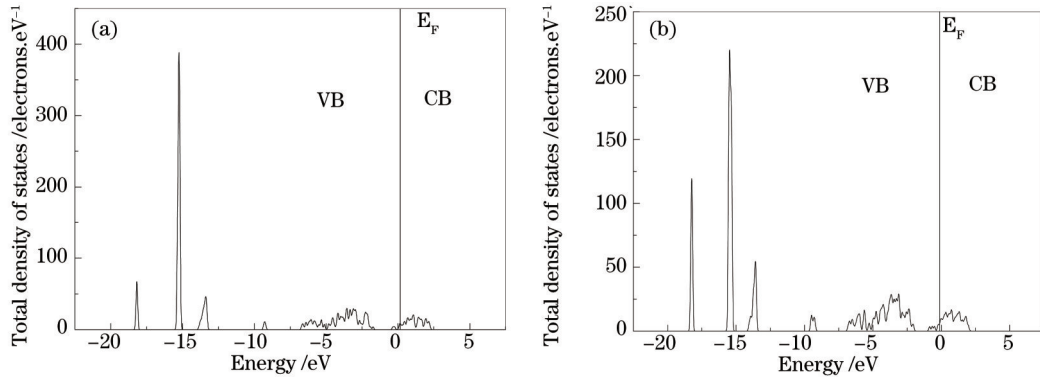


图4 掺杂体系的总态密度分布。(a) $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$; (b) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

Fig.4 Total density of state for doping system. (a) $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$; (b) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

3.6 有效质量分析

导带底电子有效质量 m_{ei}^* 的计算公式为:

$$m_{ei}^* = \frac{h^2}{4\pi^2 \frac{d^2 E(k)}{dk^2}}, \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常数, k 为波矢, $E(k)$ 为 k 点对应的电子能量。使用origin软件将 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞和 $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞的能带图中的导带底分离出来,计算出 $\frac{d^2 E(k)}{dk^2}$ 的值,将其与普朗克常数代入到(3)式中,得到 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞中的电子有效质量 m_{e1}^* 为 $1.99 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞中的电子有效质量 m_{e2}^* 为 $1.59 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。计算结果表明,随着Pb掺杂浓度的增大,掺杂体系导带中的电子有效质量减小,这有利于提高材料的电子迁移率。

3.7 迁移率与电导率分析

电子迁移率 μ_i 与电子的平均自由时间 τ_i 之间存在如下关系:

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_{ei}^*}, \quad (4)$$

式中 q 为基本电荷量, m_{ei}^* 为电子的有效质量。而 τ_i 与载流子的散射概率 P_i 的倒数成比例,即:

$$\tau_i \propto \frac{1}{P_i}, \quad (5)$$

根据半导体理论,低温下半导体散射主要是以电离杂质为主。在同一温度下载流子的散射概率 P_i 与掺杂浓度 N_i 成正比例关系^[26],即:

$$P_i \propto N_i, \quad (6)$$

由(4)~(6)式可以得到 $\mu_i \propto \frac{q}{N_i \cdot m_{ei}^*}$, q 是常数,所以有:

$$\mu_i \propto \frac{1}{N_i \cdot m_{ei}^*}, \quad (7)$$

设 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞的电子迁移率为 μ_1 , $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞的电子迁移率为 μ_2 ,将上面计算得出的 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞中的电子有效质量 m_{e1}^* 和 $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞中的电子有效质量 m_{e2}^* 代入到电子迁移率的 (7) 式中,得出 $\frac{\mu_1}{\mu_2} = 1.60 > 1$,表明掺杂体系的电子迁移率随着 Pb 掺杂浓度的增大而减小,这主要是受到掺杂浓度的影响。因此,在实际应用中要同时考虑电子有效质量和掺杂浓度对电子迁移率的影响,适当调节 Pb 的掺杂浓度来提高电子迁移率。

根据(2)和(7)式,可得到材料的电子电导率公式为:

$$\delta_i = n_i q \mu_i \propto \frac{n_i}{N_i \cdot m_{ei}^*}, \quad (8)$$

设 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞的电子电导率为 δ_1 , $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞的电子电导率为 δ_2 。根据(8)式可得到: $\delta_1:\delta_2 = 0.46 < 1$,即 $\text{In}_{0.875}\text{Pb}_{0.125}\text{I}$ 超原胞的电子电导率小于 $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$ 超原胞的电子电导率,说明当 Pb 原子的掺杂量较低时,电子电导率较小,电阻率较大,掺杂体系的核辐射探测性能较好。

3.8 差分电荷密度分析

图 5 为计算得到的纯 InI 和掺杂体系的差分电荷密度图。由图 5(a)可知,在纯 InI 中,I 原子得电子,In 原子失电子,In 与 I 之间有明显的电子云重叠,因此,In 原子和 I 原子之间形成的主要是共价键。这在前面的纯 InI 的分态密度分布中(价带和导带都是由 I-5p 和 In-5p 态共同作用决定)也得到了验证。掺杂体系的差分电荷密度图与纯 InI 的差分电荷密度图对比可知,掺杂后电子云重叠程度增大,共价键增强。根据理论分析,电负性差越大,形成的离子键越强^[27]。In 的电负性为 1.78,I 的电负性为 2.66,Pb 的电负性为 2.33,In 与 I 之间的电负性差(0.88)大于 Pb 与 I 之间的电负性差(0.33),因此掺杂后共价性增强,稳定性增强,这与前面计算的 InI 的能量变化规律相符合。

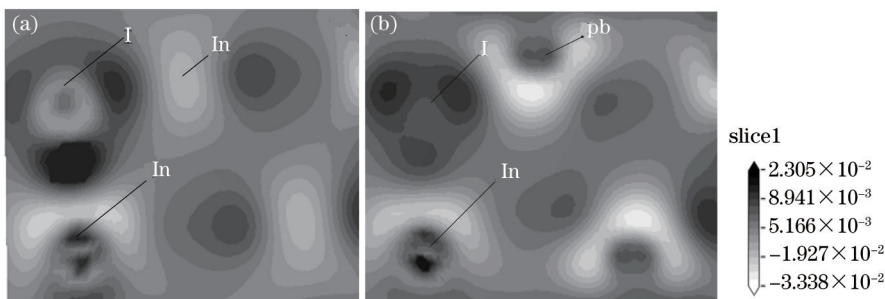


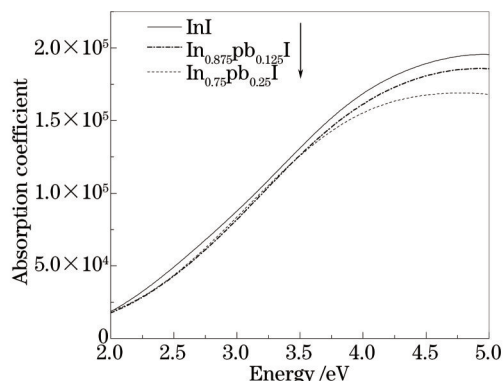
图 5 (010)面差分电荷密度图。(a) InI; (b) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

Fig.5 Charge density difference of (010). (a) InI; (b) $\text{In}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{I}$

3.9 吸收光谱分析

对纯 InI 超原胞模型以及两种不同 Pb 掺杂量的 $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}(x=0.125,0.25)$ 超原胞模型的吸收光谱进行了计算,计算结果如图 6 所示。

由图 6 可知,在能量为 3.1~5 eV 的紫外光范围内,对比未掺杂的 InI,掺杂后 InI 的吸收光谱发生蓝移,且随着 Pb 掺杂量的增加,吸收光谱蓝移更显著,这是因最小光学带隙随掺杂量增大而增大引起的。此外,在同一能量点处,随着掺杂量的增大,吸收系数逐渐降低,即 Pb 掺杂后掺杂体系的吸收特性减弱了。根据上面最小光学带隙的分析,这是由于 Pb 掺杂后价带部分向低能端移动,最小光学带隙随着 Pb 掺杂浓度的增大而增大,电子在价带到费米能级附近及费米能级之上的导带之间的跃迁过程变得越来越困难,因此,随着 Pb 掺杂量

图 6 $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}(x=0,0.125,0.25)$ 的吸收光谱Fig.6 Absorption spectra of $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}(x=0,0.125,0.25)$

的增加掺杂体系的吸收系数减小。

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,对不同 Pb 掺杂量的 InI 体系的稳定性、电子结构和吸收光谱进行了计算,结论如下:掺杂后的体系为高掺杂 n 型简并半导体,随着 Pb 掺杂量的增大,掺杂体系体积减小,共价键增强,结构越来越稳定。且随着 Pb 掺杂浓度增大,掺杂体系最小光学带隙增大,吸收光谱蓝移,电子有效质量减小,电导率增大。较大的光学带隙有利于提高 InI 晶体的核辐射探测性能,电子有效质量减小有利于提高材料的电子迁移率,但电子迁移率同时还受到掺杂浓度的影响。因此,在实际制备过程中要适当调节 Pb 的掺杂浓度来提高材料的电子迁移率和电阻率。

致谢 感谢燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室对计算的支持。

参考文献

- 1 Jones R E, Templeton D H. The crystal structure of iodine (i) iodide[J]. Acta Cryst, 1955, 8(12): 847.
- 2 Oondera T, Hitomi K, Shoji T. Fabrication of indium iodide X- and gamma-ray detectors[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2006, 53(5): 3055-3059.
- 3 Shah K S, Moy L P, Zhang J, *et al.*. InI photodetectors for scintillation spectroscopy[C]. Proc SPIE, 1992: 161-165.
- 4 Kolinko M I. Electronic energy-structure calculations for orthorhombic InI single crystals[J]. J Phys, 1994, 6(1): 183-202.
- 5 Nicoara I, Nicoara D, Bertorello C, *et al.*. Czochralski growth of indium iodide and other wide bandgap semiconductor compounds[C]. MRS Spring Meeting, 2011, 1341: mrss11-1341-u09-01.
- 6 Hossain A, Kim K, Bolotnikov A E, *et al.*. Characterization of indium iodide (InI) crystal for room temperature radiation detector Applications[C]. SORMA West, 2012: 5P-20.
- 7 Biswas K, Du M H. First principles study of native defects in InI[J]. J Appl Phys, 2011, 109(11):113518.
- 8 Zhang Chunhong, Zhang Zhongzheng, Deng Yongrong, *et al.*. First principle study on electronic structure and optical properties of β -FeSi₂ with doping rare earth (Y、Ce)[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(1): 0116001.
张春红, 张忠政, 邓永荣, 等. 稀土(Y、Ce)掺杂 β -FeSi₂光电性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2015, 35(1): 0116001.
- 9 Li Guoqiang. Preparation and Annealing modified of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals[D]. Xian: Northwestern Polytechnical University, 2001.
李国强. Cd_{1-x}Zn_xTe 晶体的制备及退火改性[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
- 10 Xu Zhaopeng, Wang Yongzhen, Zhang Wei, *et al.*. First-principle study on the effects of Tl doping on the band gap and the band-edge of optical absorption of InI[J]. Acta Phys Sin, 2014, 63(14): 147102.
徐朝鹏, 王永贞, 张伟, 等. Tl 掺杂对 InI 禁带宽度和吸收边带影响的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(14): 147102.
- 11 Wang Yongzhen, Xu Zhaopeng, Zhang Wenxiu, *et al.*. First-principles study on the effect of Ge-doping on the conductivity of InI[J]. Acta Phys Sin, 2014, 63(23): 237101.
王永贞, 徐朝鹏, 张文秀, 等. Ge 掺杂对 InI 导电性能影响的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(23): 237101.
- 12 He Yi, Zhu Shifu, Zhao Beijun, *et al.*. Research on new method for growing lead iodide (PbI₂) single crystal[J]. J Synth Cryst, 2007, 36

- (2): 289–292.
贺毅, 朱世富, 赵北君, 等. 碘化铅单晶体生长新方法探索[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(2): 289–292.
- 13 Zhukovskii Y F, Kotomin E A, Fuks D, *et al.*. First principles slab calculations of the regular Cu/MgO(0 0 1) interface[J]. Surf Sci, 2004, 566: 122–129.
- 14 Chahed A, Benhelal O, Laksari S, *et al.*. First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of AgGaS₂ and AgGaSe₂[J]. Physica B, 2005, 367(1): 142–151.
- 15 Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B, 1992, 46(11): 6671–6687.
- 16 Deng Z H, Yan J F, Zhang F C, *et al.*. First-principle calculation of effects of Sb doping on electrical conductivity of S_nO₂ transparent film[J]. Acta Photonica Sinica, 2007, 36(S1): 110–115.
- 17 Yang Zhihui, Zhang Yunpeng, Zhang Meiguang, *et al.*. Effect of Na⁺ on electronic structure and optical properties of spinel structure Co_(1-x)Na_xCr₂O₄[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(11): 1102001.
杨志怀, 张云鹏, 张美光, 等. Na⁺对尖晶石结构 Co_(1-x)Na_xCr₂O₄电子结构及光学性质的影响[J]. 光学学报, 2014, 34(11): 1102001.
- 18 Fan Menghui, Cai Xunming, Cen Weifu, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of monolayer MoS_{1.89}X_{0.11}[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(5): 051602.
范梦慧, 蔡勋明, 岑伟富, 等. 单层 MoS_{1.89}X_{0.11}电子结构及光学性质的第一性原理计算[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(5): 051602.
- 19 Zhu Hongqiang, Feng Qing, Yue Yuanxia, *et al.*. Microscopic mechanism and characteristics of optical gas sensing material rutile titanium dioxide(110) surface adsorption H₂S molecules[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1206001.
朱洪强, 冯庆, 岳远霞, 等. 金红石相 TiO₂(110)面吸附 H₂S 分子光学气敏效应的微观机制与特性[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1206001.
- 20 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- 21 Sorescu M, Diamandescu L, Tarabasu M D, *et al.*. Nanocrystalline rhombohedral In₂O₃ synthesized by hydrothermal and postannealing pathways[J]. J Mat Sci, 2004, 39(2): 675–677.
- 22 Perdew J P, Mel L. Physical content of the exact Kohn–Sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities[J]. Phys Rev Lett, 1983, 51(20): 1884–1887.
- 23 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. 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.
- 24 Han T, Meng F Y, Zhang S, *et al.*. Band gap and electronic properties of wurtzite-structure ZnO co-doped with IIA and IIIA[J]. J Appl Phys, 2011, 110(6): 063724.
- 25 Ji Zhenguang. Semiconductor Physics[M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2005: 134.
季振国. 半导体物理[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2005: 134.
- 26 Zheng Shuwen, Fan Guanghan, He Miao, *et al.*. Theoretical study of the effect of W-doping on the conductivity of β-Ga₂O₃[J]. Acta Phys Sin, 2014, 63(5): 057102.
郑树文, 范广涵, 何苗, 等. W掺杂对β-Ga₂O₃导电性能影响的理论研究[J]. 物理学报, 2014, 63(5): 057102.
- 27 Zhong Zhiyong. Effect of ionization on crystal growing[J]. J Synth Cryst, 2003, 32(2): 156–161.
钟志勇. 电离对晶体生长的作用[J]. 人工晶体学报, 2003, 32(2): 156–161.

栏目编辑: 张浩佳