

Sn 掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理研究

崔红卫 张富春 邵婷婷

延安大学物理与电子信息学院, 陕西 延安 716000

摘要 采用密度泛函理论框架下的第一性原理计算方法, 利用广义梯度近似和 Perdew-Burke-Ernzerdorf 泛函, 计算了不同 Sn 掺杂浓度下 SZO(Sn:ZnO)体系的电子结构与光学性质。研究了 Sn 掺杂浓度对 SZO(Sn:ZnO)的晶体结构、能带结构、电子态密度及光学性质的影响, 并结合计算的能带结构和差分电荷密度对比分析了掺杂位置对计算结果的影响。研究表明, 随着 Sn 掺杂浓度的增加, 晶格常数 c 与 a 的比值变化很小, 掺杂后晶胞没有发生畸变。掺杂体系的能量逐渐增大, 稳定性减弱, 且随着掺杂浓度的增加, 带隙呈现先减小后增大的变化规律。掺杂后的 SZO(Sn:ZnO)成为间接带隙半导体, 在导带底部附近出现了大量 Sn 原子贡献的导电载流子, 明显提高了掺杂体系的电导率, 并在费米能级附近与价带顶部之间出现一条由 Sn 原子贡献的杂质能级, 能带结构呈现半填满状态, 价带部分的电子态密度峰值向低能方向移动约 1.5 eV。同层掺杂的电子得失程度较大, 带隙比相邻层掺杂和隔层掺杂时小。掺杂后吸收带边发生红移, 材料对紫外光的吸收能力明显增强, 介电常数虚部增大, 主要跃迁峰向高能方向移动。计算结果表明 SZO(Sn:ZnO)是一种优良的透明导电薄膜材料。

关键词 材料; 透明导电氧化物薄膜; 第一性原理; Sn 掺杂 ZnO; 电子结构; 光学性质

中图分类号 TP304 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0716002

First-Principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of Sn-Doped ZnO

Cui Hongwei Zhang Fuchun Shao Tingting

College of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China

Abstract The electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO for different doping concentrations are calculated by using the first-principles under the framework of density functional theory with the generalized gradient approximation and the Perdew-Burke-Ernzerdorf functions. The effect of doping concentration on the crystal structure, band structure, density of state, and optical properties is studied. Meanwhile, according to the calculated band structure and charge density of difference, the effect of doping site on the calculated results is investigated. The results show that with the increasing Sn doping concentration, the ratio of lattice constants c to a is stable, and the doped structure does not distort. The total energy of the doped system increases gradually, thus the stability weakens, and the band gap decreases first and then increases. The doped SZO (Sn:ZnO) system becomes an indirect band gap semiconductor, and a large number of conductive carriers, which are contributed by the doped Sn atoms, are introduced to the bottom of the conduction band. As a result, the conductivity is significantly improved. Moreover, a V-shaped curve occurs between the Fermi level and the top of the valence band, which shows the characters of half-fill state. After doping, density of state peak of the valence band moves to the lower energy by about 1.5 eV. The donated and received electrons in the same-layer doping are more than those in the neighbor-layer doping and the alternate-layer doping whereas the former band gap is smaller than the latter. The absorption edge has a red shift, and the ultraviolet absorption capacity is enhanced significantly. The imaginary part of the dielectric function increases, and the primary transition peaks shift to higher energy. The calculated results show that

收稿日期: 2015-12-29; **收到修改稿日期:** 2016-03-19

基金项目: 陕西省高水平大学建设专项资金(2015SXTS02)、陕西省自然科学基金(2014JM2-5058)、延安大学研究生教育创新项目(2015-29)

作者简介: 崔红卫(1989—),男,硕士研究生,主要从事纳米光电子材料方面的研究。E-mail: hwcui001@163.com

导师简介: 张富春(1972—),男,博士,教授,主要从事纳米光电子材料与器件方面的研究。

E-mail: zhangfuchun72@163.com(通信联系人)

SZO (Sn:ZnO) is a good transparent conductive film.

Key words materials; transparent conductive oxide film; first-principles; Sn-doped ZnO; electronic structure; optical properties

OCIS codes 160.4236; 160.4670; 160.4760; 160.6000

1 引 言

透明导电氧化物(TCO)薄膜材料不仅在可见光、近红外光波段具有良好的光学透射率,而且具有优良的导电性,因此被广泛应用于透明电极、电致变色窗、气敏传感器、红外隐身材料、触摸屏设备、液晶显示器、太阳能电池以及紫外光探测器等领域^[1-7]。目前工业化用途的 TCO 薄膜材料主要是氧化铟锡(ITO)薄膜,由于铟在自然界中含量稀少、价格昂贵并且有毒^[8],为此,学者们转向了对 ZnO 基透明导电薄膜的研究。和晓晓等^[9]采用激光分子束外延法制备了不同厚度和不同分压下的 ZnO 单层薄膜以及中间层为金的结构薄膜,测试了电阻率和光谱随薄膜厚度的变化规律,结果发现薄膜的可见光透射率可达 80%,电阻率低至 $6.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在透明导电薄膜的掺杂研究中,Sn 掺杂形成的薄膜在 TCO 薄膜中占据主导地位^[10]。湛夏等^[11]利用射频磁控溅射技术在石英玻璃衬底上制备了 ZnO:Sn 薄膜材料,研究结果显示当 Sn 掺杂浓度较小时,在可见光范围内薄膜的透射率较大,但当 Sn 掺杂浓度增大时,掺杂体系的光学带隙出现先增大后减小的现象。Tsay 等^[12]采用溶胶凝胶法对 Sn 与 Zn 原子数之比分别为 0、1%、2%、3%和 5%的 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的微观结构和光学性质进行了研究,结果发现在 400~600 nm 波段内透射率增大。Holmelund 等^[13]采用激光束沉积法(PLD)对 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜进行了研究,发现随着掺杂浓度的增加,对可见光的透射率降低。Jung 等^[14]发现 Sn 掺杂 ZnO 后,绿光发射峰增强,未掺杂时蓝光发射峰位于 380 nm,掺杂后该峰移到 500 nm 处,并且峰值急剧增大。Chen 等^[15]使用溶胶凝胶法研究了 Sn 掺杂 ZnO 薄膜,结果发现吸收边发生红移,掺杂浓度为 9%(质量分数)时,表现出优越的光学透光性能。Shelke 等^[16]对 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的晶体结构、电子结构和光学性质进行了研究,发现 Sn 掺杂浓度为 4%(原子数分数)时,带隙宽度为 3.24 eV。Li 等^[17]采用气液固方法制备了 Sn 掺杂 ZnO 纳米线,发现紫外发射峰从 380 nm 移到 390 nm。Mishra 等^[18]研究了不同 Sn 掺杂浓度对晶体光学性质的影响,发现紫外发射峰位于 418 nm,蓝光发射峰位于 445 nm,蓝绿光发射峰位于 481 nm,而绿光发射峰位于 525 nm。Chiad 等^[19]研究了 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的电子跃迁机制和平均透明度,发现掺杂浓度为 0、2%、4%(原子数分数)时,透明度分别为 76%、84%、88%,带隙宽度分别为 3.36、3.17、3.10 eV。Adelowo 等^[20]合成了 Sn 掺杂浓度分别为 5%、7%、9%(质量分数)的 ZnO 纤维材料,并研究了 Sn 掺杂浓度对 ZnO 光学带隙的影响,结果发现,带隙宽度从 3.26 eV 增大到 3.46 eV,且掺杂后晶体粒径增大。

虽然对 Sn 掺杂 ZnO 进行了大量的实验研究,但对 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的电子结构和光学性质的内在作用机理报道较少。为了进一步明确 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜材料的电子结构与光学属性的内在本质,本文采用密度泛函理论框架下的第一性原理计算方法,从理论上阐述了不同浓度和不同位置 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的电子结构和光学性质,并与不同实验方法制备的 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的电子结构与光学性质进行对比,以期为高质量 ZnO 透明导电薄膜的研发提供理论参考。

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

在纤锌矿 ZnO 原胞的基础上,分别沿 **A**、**B**、**C** 基矢方向进行扩展,构建 $3 \times 3 \times 2$ 、 $4 \times 2 \times 2$ 、 $3 \times 2 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 2$ 的本征 ZnO 超胞模型,基于这 4 种超胞模型,分别掺杂一个 Sn 原子,构建如图 1(a)~(d)所示的掺杂模型,其相对掺杂浓度分别为 2.780%、3.125%、4.170%和 6.250%(原子数分数)。为了进一步研究相同掺杂浓度下不同掺杂位置对计算结果的影响,构建了掺杂浓度为 6.250%时 3 种不同层间掺杂的理论模型,如图 1(e)所示。在 Sn1 和 Sn2 位置掺杂,构建相邻两层掺杂模型,在 Sn2 和 Sn3 位置掺杂,构建同层掺杂模型,在 Sn1 和 Sn4 位置掺杂,构建隔层掺杂模型。

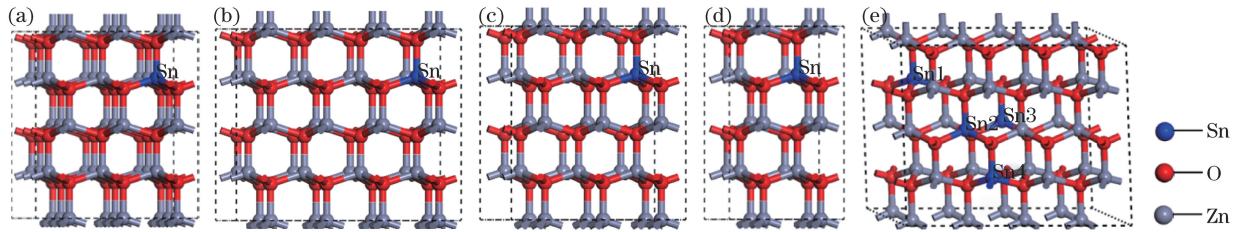


图1 ZnO结构模型。(a) 2.780%掺杂浓度;(b) 3.125%掺杂浓度;(c) 4.167%掺杂浓度;
(d) 6.250%掺杂浓度;(e) 3种掺杂位置示意图

Fig. 1 ZnO structural models. (a) 2.780% doping concentration; (b) 3.125% doping concentration;
(c) 4.167% doping concentration; (d) 6.250% doping concentration; (e) indication of three doping sites

2.2 计算方法

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法,使用VASP^[21]软件包进行所有计算。用广义梯度近似和Perdew-Burke-Ernzerdorf泛函^[22]来计算Zn、Sn、O原子之间的电子交换关联能。计算过程中,原子外层价电子的电子组态分别为Zn $3d^{10}4s^2$ 、Sn $5s^25p^2$ 、O $2s^22p^4$,其余均作为芯电子处理。电子波函数用平面波基矢展开,截断能量为330 eV,布里渊积分设置为 $10 \times 10 \times 10$ 的Monkhorst-Pack特殊K点,在能带结构的计算中,保持布里渊区的积分路径和原胞一致,自洽迭代收敛精度不小于 10^{-5} eV/atom,所有计算都在倒易空间中进行。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

采用平面波赝势的第一性原理方法,对本征ZnO和不同浓度Sn掺杂ZnO的结构模型分别进行几何优化,弛豫后获取稳定的结构参数。由于使用了大小不同的超胞,为了得到ZnO的基本结构参数,对A、B、C方向的晶胞参数和能量按照晶胞大小进行归一化处理,归一化后的优化结果如表1所示。其中a、b、c为归一化后单胞的晶胞参数, E_{total} 为当前计算条件下对SZO(Sn:ZnO)体系进行几何优化收敛时对应的体系总能量,反映了结构的稳定程度。

表1 不同浓度Sn掺杂ZnO的几何优化结果

Table 1 Geometrical optimization results of Sn doped ZnO with different doping concentrations

Doping concentration /%	a /nm	b /nm	c /nm	c/a	E_{total} /eV
0 (experimental value) ^[23]	0.3249	0.3249	0.5206	1.602	—
0	0.3287	0.3286	0.5295	1.611	-2149.09
2.780	0.3300	0.3300	0.5329	1.615	-2104.22
3.125	0.3297	0.3301	0.5359	1.625	-2081.76
4.167	0.3307	0.3307	0.5395	1.631	-2048.12
6.250	0.3302	0.3300	0.5349	1.620	-2048.07

从几何优化后的数据可以看出,ZnO的晶格参数a、b、c随掺杂浓度的变化很小,计算结果和实验值比较接近,说明计算参数和计算方法比较可靠。同时可以看出c与a的比值随掺杂浓度的变化也很小,这是由于Sn离子半径(0.069 nm)和Zn离子半径(0.074 nm)比较接近^[24],Sn容易替换Zn的位置而不会产生很大的晶格畸变,Sn掺杂后体系仍然保持六方纤锌矿结构。另外,随着掺杂浓度的增加,体系的形成能逐渐增大,稳定性减弱。童孟良等^[25]通过X射线衍射对不同浓度Sn掺杂ZnO的结晶性能进行了分析,结果发现随着掺杂浓度的增大,(002)晶面的峰强度逐渐减小,掺杂体系的结晶性能逐渐降低,与本文的预测结果相吻合。

3.2 SZO(Sn:ZnO)能带结构

图2(a)~(h)分别是Sn掺杂浓度分别为0、2.780%、3.125%、4.167%、6.250%以及6.250%掺杂浓度下的同层掺杂、相邻层掺杂和隔层掺杂时SZO(Sn:ZnO)体系的能带结构图。通常情况下,由于密度泛函理论

对基态下电子与电子之间的交互关联作用处理不足,导致理论计算结果(0.728 eV)和实验值(3.370 eV)相差较大^[26],为此,采用剪刀因子修正方法^[27],剪刀因子修正值为2.642 eV(实验值与理论值之差)。从图2(a)可以看出,本征 ZnO 是直接带隙半导体,导带最低点和价带最高点均位于布里渊 Γ 点,而掺杂后,导带最低点位于布里渊 Γ 点,价带最高点位于 H 点,掺杂后体系由直接带隙半导体变为间接带隙半导体。与本征 ZnO 相比,掺杂后带隙宽度变窄,随着 Sn 掺杂浓度的增加,带隙变窄程度加强,由 3.370 eV 逐渐减小到 3.074 eV,再减小到 3.068 eV,但当掺杂浓度增加到 4.167% 时,带隙开始增大,由 3.144 eV 增加到 3.289 eV。计算的带隙变化规律和 Chiad 等^[19-20]的实验测量结果相吻合,即当 Sn 掺杂浓度为 0.2%、4% 时,带隙为 3.360、3.170、3.100 eV;当 Sn 掺杂浓度为 5%、7% 时,带隙为 3.320 eV、3.350 eV。同时 Njoroge 等^[28]测量了 Sn 掺杂浓度从 1%(原子数分数)增加到 8% 时的带隙变化曲线,发现当掺杂浓度为 4% 时,带隙达到最小值,带隙的变化规律和本文理论计算结果相吻合。另外,随着 Sn 掺杂浓度的增加,导带部分(3.0~9.0 eV)的能级曲线向费米能级移动,并且在导带顶部出现少许空带,同时导致带隙宽度变窄,说明 Sn 的掺杂可以增加 ZnO 体系的导电率。对于价带部分,随着掺杂浓度的增加,在费米能级下的导带顶部出现一条 V 形杂质能级,能带呈现半填满状态,并且随着掺杂浓度的增加,在 Γ 点处的 V 形能级曲线凸性增强。这与 Xiong 等^[29]发现的 Sn 掺杂 ZnO 后价带和导带均向低能方向移动的规律一致。能带结构的计算结果表明,Sn 掺杂 ZnO 可以提供更多的自由电子,对能带结构的调控起到了重要作用,可以较好地控制 ZnO 透明导电薄膜的导电率。图2(f)~(h)分别为 6.250% 掺杂浓度下不同层间位置掺杂的能带结构图。从图中可以看出,同层掺杂时,能带结构最小,而隔层掺杂和相邻层掺杂相差不大。这是由于同层掺杂时, Sn^{4+} 比较集中,电子态密度局域化程度比较大,而相邻层掺杂和隔层掺杂时, Sn^{4+} 的分布相对比较分散, Sn^{4+} 离子之间的相互作用比较小。因此,隔层掺杂和相邻层掺杂计算的带隙比较相近。

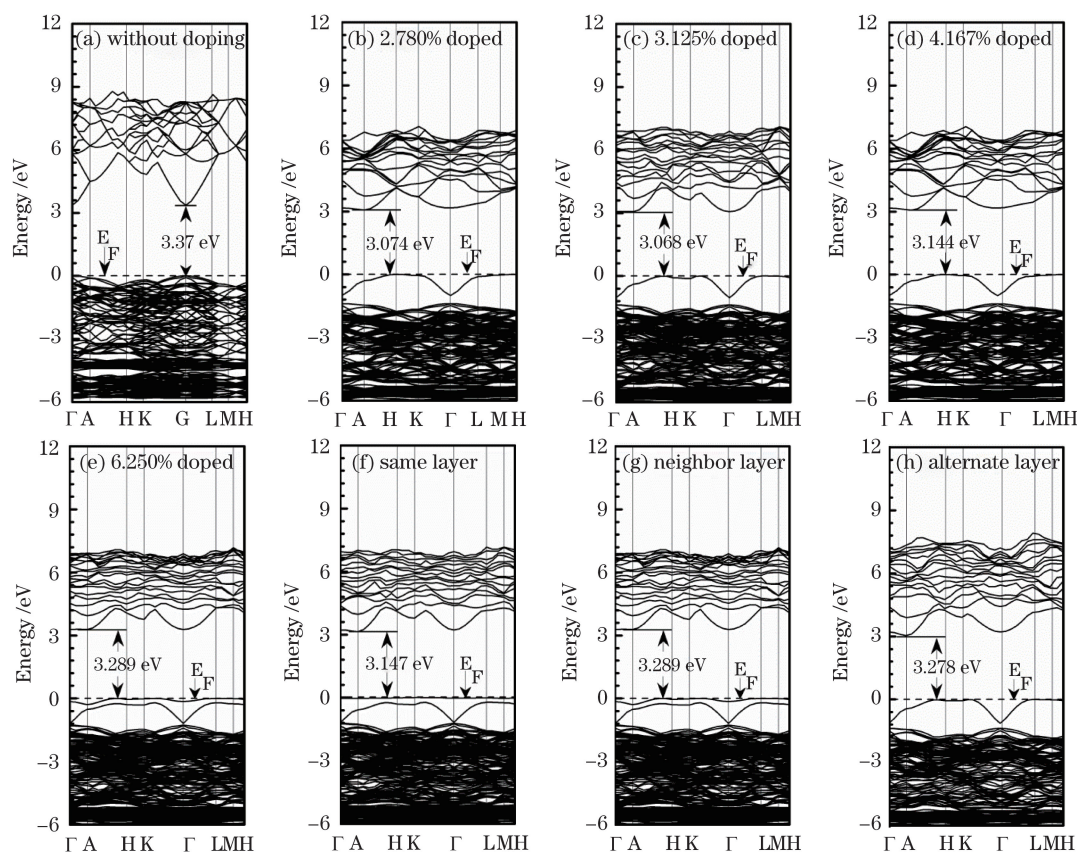


图2 计算得到的 SZO(Sn:ZnO)的能带结构

Fig. 2 Calculated band structures of SZO (Sn:ZnO)

3.3 SZO(Sn:ZnO)的电子态密度

图 3(a)、(b)分别为计算的不同浓度 Sn 掺杂 ZnO 的价带部分(-9~0 eV)和导带部分(0~9 eV)的总体电子态密度(TDOS)以及各原子的分波电子态密度(PDOS)。从图中可以看出,掺杂后价带部分的总体电子态密度峰向低能方向移动约 1.5 eV,随着掺杂浓度的增大,峰值逐渐增大,而峰的位置并没有发生改变。Qu 等^[30]研究发现 Sn 掺杂后导带向低能方向移动,掺杂后的带隙变窄,与图 3(b)导带部分的计算结果一致。随着掺杂浓度的增加,价带部分总体电子态密度变化较小。而随着掺杂浓度的增加,导带部分位于 4.5~6.0 eV 之间的电子态密度峰值略有增大,结合计算的分波电子态密度可以看出,4.5~6.0 eV 之间的电子态密度主要是由 Sn 5p、O 2p 和 Sn 5s 轨道电子控制,导带部分向费米能级移动主要是 Sn 5p、Zn 4s、O 2s 和 O 2p 轨道电子共同作用的结果,而价带部分主要是 O 2p、Zn 3d、Sn 5s 和 Sn 5p 共同作用的结果。同时可以看到,费米能级处的电子态密度主要由 O 2p 和 Sn 5s 轨道电子组成。掺杂后,Sn⁴⁺替代 Zn²⁺的位置产生 2 个自由电子,获得了更高的载流子浓度,Sn 的 s 轨道电子对费米能级处的电子态密度影响较大,使导带向费米能级移动,价带向低能方向移动,对 ZnO 透明导电薄膜导电率的调控起到了关键作用。根据计算得到的 Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的总体电子态密度和分波电子态密度谱,可以很好地理解 SZO(Sn:ZnO)透明导电薄膜的电子结构和导电机理,为基于 ZnO 透明导电薄膜的导电率调控奠定了基础,对高质量透明导电薄膜的研发具有一定的理论意义。

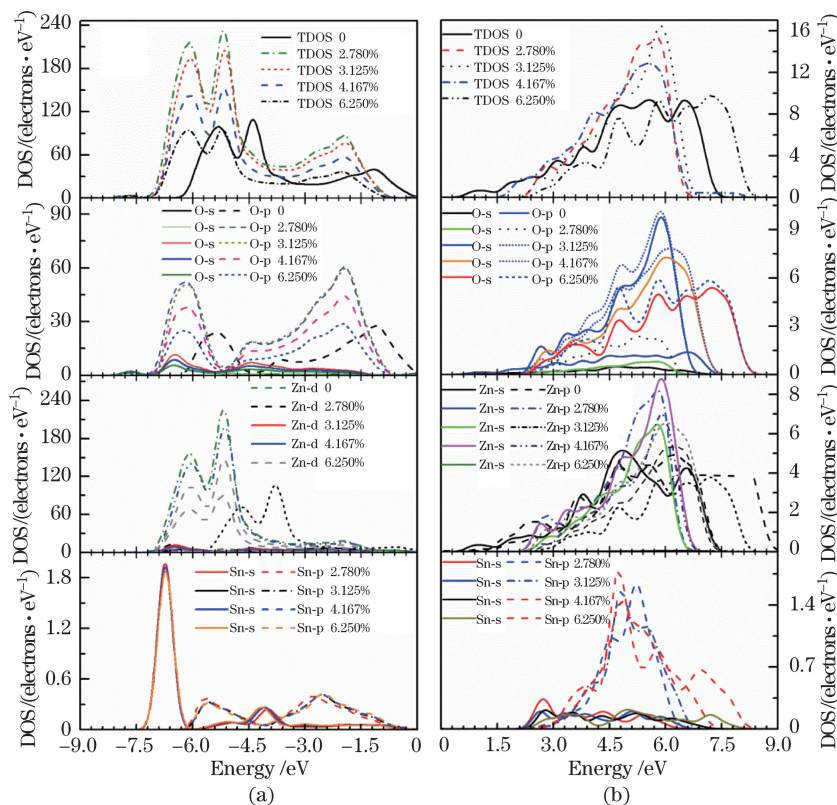


图 3 计算的 SZO(Sn:ZnO)电子态密度(DOS)。(a)价带部分;(b)导带部分

Fig. 3 Calculated DOS of SZO (Sn:ZnO). (a) Valence band; (b) conduction band

3.4 SZO(Sn:ZnO)的差分电荷密度

差分电荷密度是研究材料掺杂后电子重新分配的有效手段,通过差分电荷密度图,可以清楚地看到掺杂后掺杂原子周围电子的得失和转移情况,并且可以判断原子间的成键特征和相互作用^[31]。为了进一步研究掺杂位置对电子结构影响的微观机理,作出了同层掺杂、相邻层掺杂、隔层掺杂中沿 2 个 Sn 所在平面的差分电荷密度图,如图 4 所示。所有面的差分电荷密度线均保持同一刻度,其中刻度条的数值表示差分电荷密度等高线值的大小,反映了原子间成键类型、电荷分布及电荷转移情况。深灰色区域表示得到电子的区域,浅灰色区域表示失去电子的区域,颜色越深表示得失电子数目越多。从图 4 可以看出,Sn 掺杂后提供了比 Zn

更多的自由电子, Sn 掺杂原子周围的差分电荷密度明显增强。Sn 原子的周围是浅灰色, 表明 Sn 失去电子, 是施主原子, 而 O 周围是深灰色, 表明 O 原子得到电子。对比 3 个位置差分电荷密度发现同层掺杂时, 2 个 Sn 原子周围颜色比较深且均匀, 表面电子得失程度比较大, 体系中的自由电子比较多。而相邻层掺杂和隔层掺杂均出现一条黑色的空电荷区域带, 电子分布比较分散。同层掺杂和不同层掺杂的计算结果存在显著差异。掺杂时为了避免同层掺杂的局域化问题对计算结果的影响, 一般选择不同层间掺杂的方式。

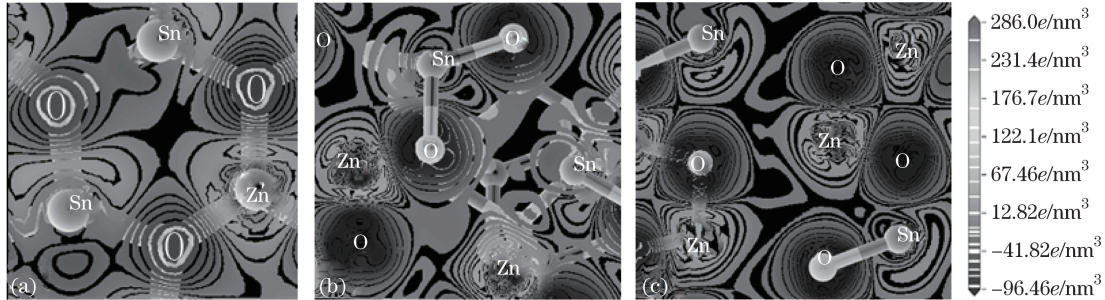


图 4 差分电荷密度图。(a)同层掺杂;(b)相邻层掺杂;(c)隔层掺杂

Fig. 4 Charge density of difference. (a) Same layer doping; (b) neighbor layer doping; (c) alternate layer doping

3.5 光学性质

在线性响应范围内, 固体的宏观光学响应函数可以由与材料电子结构密切相关的复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, 实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可以利用 Kramers-Kronig 色散关系由 $\epsilon_2(\omega)$ 求出, 虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 可以利用占据态和非占据态波函数的矩阵元计算得到, 虚部与带间跃迁有关, 取决于导带与价带的跃迁^[32-33]。吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射系数 $R(\omega)$ 等可以由介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出^[34]。

图 5(a) 是不同浓度 Sn 掺杂 ZnO 的介电函数虚部与光子能量的关系曲线。从图中可以看出, 在 0~8.7 eV 之间, Sn 掺杂后介电函数强度增大, 而在 8.7 eV 以上, 对应的介电函数虚部值有所减小。图中给出了 3.0~3.9 eV 之间介电函数的局部放大图, 从图中可以看出, 与本征 ZnO 相比, 掺杂后介电函数向低能方向移动, 且掺杂后介电峰增强。在 4.5~10.5 eV 之间, 本征 ZnO 有 4 个比较明显的介电峰, 分别位于 4.3、5.4、6.9、9.0 eV 处。随着掺杂浓度的增加, 位于 3.9~8.7 eV 之间的介电函数虚部强度逐渐增大。结合计算的能带结构和电子态密度可以分析得到, 本征 ZnO 4.3 eV 附近的介电峰主要源自 O 2p 到 Zn 3d 轨道电子的跃迁, 而 5.4 eV 附近的介电峰主要源自 Zn 3d 到 Zn 4s 轨道电子的跃迁, 6.9 eV 处的介电峰主要源自 O 2p 到 Zn 4s 轨道间电子的跃迁, 9.0 eV 处较大的介电峰则源自 O 2p 到 Zn 4s、Zn 3d 以及 Zn 3d 到 Zn 4s 轨道电子之间的跃迁。

图 5(b) 为不同浓度 Sn 掺杂 ZnO 的光学吸收系数与光子能量的关系曲线, 将光子能量区分为 3 个区域, A1 区为 0~3.10 eV, A2 区为 3.10~9.29 eV, A3 区为 9.29~15.00 eV。吸收系数反映材料对不同频率光子的吸收能力, 当入射光能量大于带隙间隔时, 价带中电子吸收能量后跃迁到导带, 形成一对可以导电的电子-空穴对^[35]。从 A2 到 A3 区域之间的吸收峰可以看出, 随着 Sn 掺杂浓度的增加, 位于 9.29 eV 的吸收峰向低能方向移动约 0.4 eV, 对 8.89~10.20 eV 之间的光子吸收能力有所减弱。这是由于 Sn 掺杂后, 在导带顶部出现一部分空带, 与本征 ZnO 相比, 在 6~9 eV 之间的能级曲线减少, 电子态密度降低。掺杂后价带顶部的能级曲线变疏, 电子分布减少, 因而从价带顶部跃迁到导带顶部(8.89~10.20 eV)的电子数目减少, 导致对该频段的光子吸收能力下降。另外, 掺杂后光学吸收边均位于本征 ZnO 吸收边的低能方向, 发生红移现象。Mahmoudn 等^[36]制备了 Sn 掺杂的 ZnO 材料, 并采用光致发光光谱对材料的光学性质进行了表征, 结果发现 Sn 掺杂 ZnO 材料的光学吸收边发生红移, 这和本文理论预测结果相吻合。同时, 从光学吸收边的局部放大图来看, 随着 Sn 掺杂浓度的增加, 红移程度逐渐减弱, 这种变化规律与带隙变化趋势一致, 这是由于光电材料受到外部光激发后, 电子从价带跃迁到导带所需的最低光子能量必须大于禁带宽度, 才有可能吸收外部的光子。在 A2 区域, 随着 Sn 掺杂浓度的增加, 吸收强度增大, 结合 Sn 的分波电子态密度可以看到, 随着 Sn 掺杂浓度的增加, 费米能级附近 Sn s 和 Sn p 轨道的电子态密度增加, 电子跃迁概率增大, 对该频段光子的吸收能力增强。而在 A3 区域, 随着掺杂浓度的增加, 12.0 eV 附近的吸收峰有所增强, 而其余

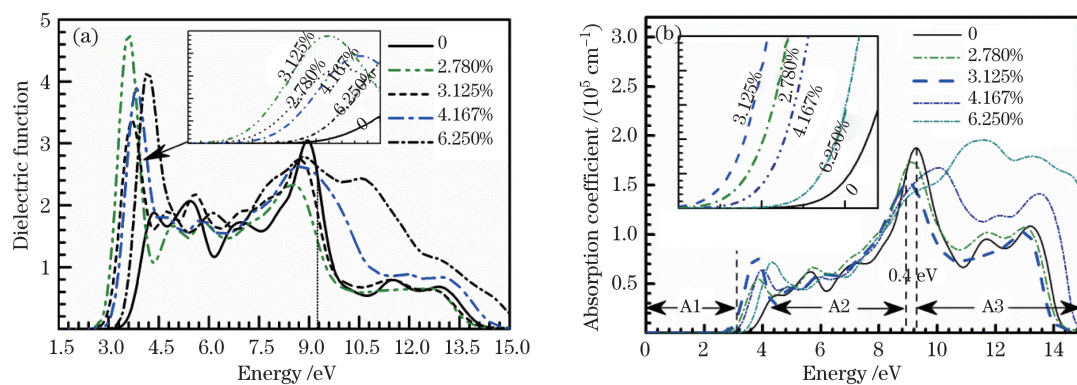


图 5 SZO(Sn:ZnO)的光学性质。(a)介电函数虚部;(b)光学吸收系数

Fig. 5 Optical properties of SZO (Sn:ZnO). (a) Imaginary part of dielectric function; (b) optical absorption coefficient

有所减弱,说明导带和价带能级差为 12.0 eV 的区域内电子态密度有所增加,结合 Sn 的分波电子态密度可以看到,位于 -7.8 eV 附近的 Sn s 轨道和位于 5.6 eV 附近的电子态密度增加,电子跃迁概率增大,对外界光子的吸收能力增强。而在 A1 区域,对 3.1 eV 以下光子的吸收系数几乎为零,对应于 Sn 掺杂 ZnO 紫外吸收带边,并且随着掺杂浓度和光子能量的增加,对可见光和紫外光的吸收能力急剧增强,说明 Sn 掺杂 ZnO 是一种很好的透明导电材料。

4 结 论

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法,建立了不同 Sn 掺杂浓度和不同位置掺杂 ZnO 材料的结构模型,计算了不同浓度下 SZO(Sn:ZnO)体系的几何结构、电子态密度、差分电荷密度以及光学性质。

1) 随着 Sn 掺杂浓度的增加,SZO(Sn:ZnO)体系的晶格常数增大,与本征 ZnO 相比,掺杂后体系的带隙变窄;但随着掺杂浓度的增加,带隙先减小后增大。同层掺杂时,Sn 原子附近的差分电荷密度较大,得失电子比较多,带隙较小;而相邻层掺杂和隔层掺杂的差分电荷密度相对较小,自由电子分布较为分散,带隙较大。

2) 在紫外区和可见光区出现了 4 个明显的跃迁峰,随着掺杂浓度的增加,介电峰向低能方向移动,介电峰强度明显增强;随着掺杂浓度的增加,光学吸收带边发生红移,红移程度随着掺杂浓度的增加先减弱后增强,表明 Sn 掺杂浓度对 ZnO 的导电率、介电函数和吸收系数具有较好的调控作用,Sn 掺杂 ZnO 是一种良好的透明导电氧化物薄膜材料。

参 考 文 献

- Wu Lei. Structure and properties of doped zinc oxide films[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012: 1-5.
吴磊. 掺杂氧化锌透明导电薄膜的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012: 1-5.
- Wang Yanfeng. Investigation of ZnO transparent conductive films for efficient utilization of the solar spectrum [D]. Tianjin: Nankai University, 2013: 1-13.
王延峰. 可高效利用太阳光谱的 ZnO 透明导电薄膜研究[D]. 天津: 南开大学, 2013: 1-13.
- Sun Huina. Study of the preparation and properties of ZnO:Sn(TZO) transparent conductive films prepared by sol-gel method[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010: 1-10.
孙惠娜. 溶胶-凝胶法制备 ZnO:Sn(TZO)透明导电薄膜及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010: 1-10.
- Pei Zhiliang. Study on preparation and performance of transparent conductive ZnO based films[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2007: 1-3.
裴志亮. ZnO 基透明导电氧化物薄膜的制备及性能分析[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2007: 1-3.
- Zhang Rui, Zhu Yabin, Bi Yu, *et al.*. Fabrication and its optical properties of ordered ZnO nanoparticle arrays[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(6): 0630003.
张锐, 朱亚彬, 毕玉, 等. 有序 ZnO 纳米阵列的制备及其光学特性[J]. 光学学报, 2014, 34(6): 0630003.

- 6 Zhang Shikai. Preparation and characterization of ZnO-based multilayer transparent conductive films based on D/M/D structure[D]. Changchun: Jilin University, 2013: 1-2.
张仕凯. D/M/D 结构的 ZnO 基透明导电薄膜的制备及特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013: 1-2.
- 7 Yang Xu. MOCVD grown ZnO-TCO films with wide spectra and textured surface and their applications[D]. Tianjin: Nankai University, 2013: 1-5.
杨 旭. MOCVD 生长宽光谱绒面结构 ZnO-TCO 薄膜及其应用研究[D]. 天津: 南开大学, 2013: 1-5.
- 8 Cai Fengping. A study of AZO deposited on different substrates and effect of buffer layers with different thicknesses[D]. Shanghai: East China Normal University, 2010: 3-5.
蔡凤萍. 不同衬底条件下制备的薄膜电池用 AZO 及缓冲层对其性能的影响[D]. 上海: 华东师范大学, 2010: 3-5.
- 9 He Xiaoxiao, Wang Wenjun, Li Shuhong, *et al.*. Design and properties analogy of ZnO-based multilayer transparent conducting film[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(6): 0607001.
和晓晓, 王文军, 李淑红, 等. ZnO 基透明导电薄膜的制备与特性研究[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0607001.
- 10 Liu Xiaofei, Wang Xiaoping, Wang Lijun, *et al.*. Research progress in transparent conducting films [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(10): 100003.
刘晓菲, 王小平, 王丽军, 等. 透明导电薄膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(10): 100003.
- 11 Chen Xia. Study on preparation and properties of Sn doped ZnO transparent conductive oxide thin films[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2012: 35-54.
谌 夏. Sn 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的制备与性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2012: 35-54.
- 12 Tsay C Y, Cheng H C, Tung Y T, *et al.*. Effect of Sn-doped on micro structural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method[J]. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1032-1036.
- 13 Holmelund E, Schou J, Tougaard S, *et al.*. Pure ZnO and Sn-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition[J]. Applied Surface Science, 2002, 197(1): 467-471.
- 14 Jung M, Kim S, Ju S. Enhancement of green emission from Sn-doped ZnO nanowires[J]. Optical Materials, 2011, 33(3): 280-283.
- 15 Chen K J, Hung F Y, Chen Y T, *et al.*. Surface characteristics, optical and electrical properties on sol-gel synthesized Sn-doped ZnO thin film[J]. Materials Transactions, 2010, 51(7): 1340-1345.
- 16 Shelke V, Sonawane B K, Bhole M P, *et al.*. Electrical and optical properties of transparent conducting tin doped ZnO thin films[J]. Journal of Materials Science, 2012, 23(2): 451-456.
- 17 Li S Y, Lin P, Lee C Y, *et al.*. Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires[J]. Journal of Physics D, 2004, 37(16): 2274-2282.
- 18 Mishra S K, Bayan S, Shankar R, *et al.*. Efficient UV photosensitive and photoluminescence properties of sol-gel derived Sn doped ZnO nanostructures[J]. Sensors and Actuators A, 2014, 211(5): 8-14.
- 19 Chiad S S, Oboudi S F, Toma Z A, *et al.*. Doping induced changes in the electronic transitions of pure and Sn-doped ZnO thin films[J]. Diyala Journal for Pure Sciences, 2013, 9(2): 1-10.
- 20 Adelowo E D, Fasasi A Y, Adeoye M O, *et al.*. Structural and optical properties of tin doped zinc oxide fibres prepared by electro-spinning technique[J]. Chemistry and Materials Research, 2013, 3(13): 96-106.
- 21 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- 22 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. ERRATA: Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- 23 Han Weichao, Zhang Song, Duan Guangjie, *et al.*. Study on electronic structure and optical properties of S-doped ZnO using first-principles[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 071604.
韩伟超, 张 颂, 段光杰, 等. S 掺杂纤锌矿 ZnO 的光催化性质的第一性原理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 071604.
- 24 Deng R, Zhang X T. Effect of Sn concentration on structural and optical properties of zinc oxide nanobelts[J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(9): 1442-1446.
- 25 Tong Mengliang, Liu Jianhui. Preparation and characterization of Sn-doped ZnO nanorods[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(4): 98-100.
童孟良, 刘建辉. Sn 掺杂 ZnO 纳米棒的制备及表征[J]. 矿冶工程, 2010, 30(4): 98-100.
- 26 Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 689-746.

- 27 Duan Zhuangfen. First principles study on the electronic and optical properties of noble metal (Cu, Ag, Au) doped ZnO crystals[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010: 31-32.
段壮芬. 贵金属(Cu、Ag、Au)掺杂 ZnO 晶体电子结构及光学性质的第一性原理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010: 31-32.
- 28 Munguti L K, Njoroge W, Musembi R J. ZnO:Sn deposition by reactive evaporation: Effects of Sn doping on the electrical and optical properties[Z/OL]. (2013-02-07)[2015-10-20] <http://hdl.handle.net/11295/44013>.
- 29 Xiong Z H, Chen L L, He C Q, *et al.*. *Ab initio* studies of the Sn-doped ZnO transparent conductive oxide[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2011, 276(1): 012194.
- 30 Qu X, Lü S, Bai L, *et al.*. Electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO[J]. Physica B, 2012, 407(2): 268-270.
- 31 Yang Xiaopeng. Experiment and first-principles study of Na doped ZnO nanowires[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013: 66-67.
杨晓朋. Na 掺杂 ZnO 纳米材料的实验与第一性原理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 66-67.
- 32 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(8): 1203-1209.
张富春, 邓周虎, 阎军锋, 等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. 光学学报, 2006, 26(8): 1203-1209.
- 33 Fan Jieping, Liu Huimin, Tian Qiang. The imaginary part of dielectric function and the absorption coefficient[J]. College Physics, 2009, 28(3): 24-25.
樊洁平, 刘惠民, 田 强. 光吸收介质的吸收系数与介电函数虚部的关系[J]. 大学物理, 2009, 28(3): 24-25.
- 34 Zhang S, Cao Q. First-principles and experimental studies of the IR emissivity of Sn-doped ZnO[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(6): 1447-1453.
- 35 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 54-65.
- 36 Mahmoudn W E, Harbi T A. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Sn doped ZnO nanonails [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 327(1): 52-56.