

Fe, Co, Ni 掺杂 GaSb 的电子结构和光学性质*

潘凤春 林雪玲[†] 曹志杰 李小伏

(宁夏大学物理与电子电气工程学院, 银川 750021)

(2019 年 3 月 4 日收到; 2019 年 5 月 27 日收到修改稿)

运用第一性原理 LDA+ U 方法 (考虑了交换关联项的 Hubbard U 修正的局域密度近似方法) 研究了过渡族金属 X ($X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 掺杂 GaSb 的电子结构和光学性质. 研究表明: X 掺杂均能提升 GaSb 半导体材料对红外光区光子的吸收幅度, 并能有效提高 GaSb 材料的光催化性能; 过渡金属 X 在 GaSb 材料中主要以 X 替代 Ga 缺陷 ($X@Ga$) 的形式存在, X 的电荷布居和键布居表明, X 的掺入容易引起体系的晶格畸变, 由此产生的电偶极矩有利于光生电子-空穴对的分离, 从而提高材料的光催化性能; X 掺杂引入的杂质能级位于 0 点费米能级附近, 因而掺杂体系复介电函数虚部在光子能量为 0 时就会有响应, 同时掺杂体系的静介电常数也得到了很大的提升; X 的掺杂对 GaSb 体系的光学性能都有很大的改善, 但 Ni 掺入对改善 GaSb 材料的光催化特性最有利; 最佳 Ni 原子的掺杂摩尔浓度为 10.94%, 均匀掺杂可以避免光生电子-空穴复合中心的形成, 此时光学吸收范围和吸收峰值都达到最大, 对材料的光催化性能最有利.

关键词: 第一性原理, GaSb, 电子结构, 光学性质

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.40.Fy

DOI: 10.7498/aps.68.20190290

1 引言

将高温热辐射体的能量通过半导体 p-n 结直接转换成电能的热光伏技术理念诞生于 20 世纪 60 年代. 热光伏技术由于具有可广泛使用热源和能量输出密度高等独特的性能使其在尖端科研领域和军事上有很大的应用价值. 热光伏电池是热光伏技术系统的核心部件, 由于热辐射器辐射的光子能量主要处于红外光谱范围, 因此对热光伏电池材料的禁带宽度要求相对较窄. 最早的热光伏电池的材料是用禁带宽度为 1.12 eV 的 Si 材料制作的, 不能很好地和热辐射器光谱相匹配, 很多研究者用 Yb_2O_3 材料制作选择性辐射器和 Si 光伏电池配合制作的热光伏系统很好地解决了这个问题^[1,2]. Ge 是一种禁带宽度只有 0.66 eV 的半导体材料,

采用 Er_2O_3 制作选择辐射器可以较好地与 Ge 光伏电池相匹配^[3,4]. 虽然 Si, Ge 光伏电池制作成本低廉, 但由于光电转换效率不高, 输出电压较低, 使得热光伏系统没有得到重视. 热光伏系统重新引起人们的极大关注得益于高效低禁带宽度的 III-V 族半导体的出现. III-V 族半导体大部分为直接带隙半导体, 具有电子迁移率高、空穴迁移率高、缺陷密度低、性能稳定和易于生长等优点, 在高频器件、半导体激光器、红外探测器和场效应晶体管等方面有广泛的应用^[5-14]. 在 III-V 族化合物半导体中, GaSb 的禁带宽度 (0.812—0.813 eV) 几乎为 GaAs 材料的一半, 可以与多种辐射体的光谱相配合, 且晶格常数为 $a = b = c = 0.6095 \text{ nm}$, 能与很多 Sb 化物材料、Sb 化物二元及多元化合物的晶格常数相匹配^[15], 因此以 GaSb 材料为基础的热光伏电池得到了广泛的研究: Khvostikvo 等^[16] 利

* 国家自然科学基金 (批准号: 11764032, 51801107)、宁夏大学自然科学基金 (批准号: ZR18008) 和西部一流大学重大创新项目 (批准号: ZKZD2017006) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: nxuxl@163.com

用液相外延 (liquid phase epitaxy, LPE) 方法制备了热电转换效率为 6% 的 GaAs/GaSb 热光伏电池; Vlasov 等 [17] 利用 LPE 和 Zn 扩散的方法制作了电池效率为 8% 的 GaSb 电池; Wang 等 [18] 通过建立 GaSb 吸收系数的解析模型, 给出了该电池短路电流、开路电压和填充因子随温度变化的曲线; Kim 等 [19] 利用晶片规模加工技术在半绝缘 GaAs 衬底上制作了单片集成的 GaSb 电池阵列. 为了使 GaSb 基热光伏电池更好地与温度较低的辐射器相匹配, 更充分地利用红外区光谱以提高其转换效率, 基于 GaSb 相关的三元、四元 III-V 族化合物被发现并用来制作热光伏电池, 这类材料主要包括 InGaSb, AlGaAsSb, InGaAsSb 和 InGaAsP 等 [20–28]. 多元 GaSb 相关化合物禁带宽度最低达到了 0.53 eV, 有效拓展了红外光谱的响应范围, 光电转换效率也提高了很多, 而且其表面附近的高内建电场提高了开路电压, 但是较大的表面复合速度限制了该类材料的某些物理特性. 目前用于热光伏电池材料的 GaSb 及其多元化合物仍然存在禁带宽度较大, 不能很好地和热辐射器相匹配以及实际转换效率不高等问题, 因此如何进一步拓展 GaSb 材料的红外光谱吸收范围成为研究的热点. 研究表明 [29–31], 通过掺杂某些特定元素可以有效降低被掺杂半导体的禁带宽度和对半导体改性, 基于此, 本文采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理计算方法研究了 Fe, Co, Ni 掺杂 GaSb 晶体的结构、电子结构和光学性质, 期望我们的研究可扩展 GaSb 基半导体在红外热光伏电池、红外光探测器和红外半导体激光器等领域的应用.

2 研究方法 with 模型的构建

本文采用基于密度泛函理论的 CASTEP [32,33] 软件进行研究. 将一个包含 8 个原子的 GaSb 原胞分别沿 x , y , z 三个方向进行 $2 \times 2 \times 2$ 扩展, 得到包含 64 个原子的超晶胞作为计算体系. 电子体系波函数采用平面波波函数展开, 平面波截断能为 330 eV, 体系电荷密度和总能量在布里渊区进行积分计算, 采用 Monkhorst-Pack [34,35] 方案选取 K 空间网格点, 布里渊区 K 网格点选取为 $3 \times 3 \times 3$, 基态能量采用 Pulay 密度混合法, 自洽精度为 5.0×10^{-7} eV/atom, 选取的赝势为超软赝势 (ultra soft), 交换关联泛函采用效率高且能正确反

映固体电子密度及晶体结构特性的 LDA-CA-PZ 泛函来处理. 采用先进行几何结构优化再进行单点能量和光学性质的计算步骤进行. 为了修正 LDA/GGA 交换关联泛函极大低估 GaSb 禁带宽度这一问题, Ga-3d 电子和 Sb-5p 电子之间的关联能采用一个和轨道占据以及自旋相关的有效库仑作用能, 即采用 LDA+ U 方案将费米面附近连续分布的 d 能级和 p 能级分开从而得到正确的基态性质. 本文采用作者以前计算过的数值: $U_{\text{Ga-3d}} = 2.5$ eV, $U_{\text{Sb-5p}} = 2.6$ eV [36].

包含 64 个原子的超晶胞结构如图 1 所示, 图中大球表示 Ga 原子, 小球表示 Sb 原子, 为了描述方便, 图中数字表示超晶胞中被掺杂元素替代的 Ga 原子位置, 当用一个 X 替代图 1 中的 3 号原子, 得到了包含一个 $X@Ga$ 缺陷的超晶胞. 当用一个 X 替代图 1 中的一个小球原子, 便得到包含一个替代 Sb 缺陷 ($X@Sb$) 超晶胞. 可以看出共有 Fe@Ga, Co@Ga, Ni@Ga, Fe@Sb, Co@Sb 和 Ni@Sb 六种基本的缺陷类型, 这六种缺陷可以统一表示为 $X@Y$, 其中 $Y = Ga, Sb$. 本文所涉及的 5 种原子的价电子组态分别为 Ga- $3d^{10}4s^24p^1$, Sb- $4d^{10}5s^25p^3$, Fe- $3d^64s^2$, Co- $3d^74s^2$, Ni- $3d^84s^2$.

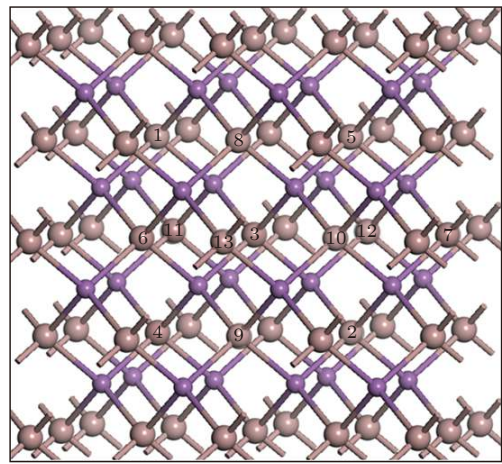


图 1 GaSb 超晶胞结构

Fig. 1. Structure of GaSb supercell.

3 计算结果和分析

3.1 包含 $X@Y$ 缺陷体系的光学吸收谱

图 2 给出了包含一个 $X@Ga$ 缺陷和一个 $X@Sb$ 缺陷的 GaSb 超晶胞的光学吸收谱. 图 2(a) 所示为包含一个 $X@Ga$ 缺陷 GaSb 体系的光学吸收谱,

可以看出, X 掺杂的 GaSb (X -GaSb) 体系光学吸收谱相比于未掺杂的 GaSb 体系 (黑色实线), 其光学吸收谱的吸收边落在了远红外区, 即发生了红移现象. 特别地, Ni 掺杂的 GaSb (Ni-GaSb) 体系 (蓝色虚线) 的光学吸收谱相比于 Fe, Co 掺杂的体系, 其吸收幅度在红外区的提升最为明显, 这表明在 X -GaSb 体系中, Ni 的引入可以有效提升 GaSb 半导体材料对红外光区及远红外光区光子的响应. 图 2(b) 给出了包含一个 $X@Sb$ 缺陷体系的光学吸收谱, 从图 2(b) 可以看出, $X@Sb$ 缺陷的引入同样可以提升 GaSb 体系在红外区的吸收幅度, 同样也发生了红移现象. 比较图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, $X@Sb$ 体系相比于 $X@Ga$ 体系对红外区甚至远红外光区的光子吸收峰值提升更为明显. 总体上来说, 过渡族金属的掺杂无论是形成 $X@Ga$ 缺陷还是 $X@Sb$ 缺陷都可以改善 GaSb 体系对红外光区光子的吸收幅度并发生明显的红移现象.

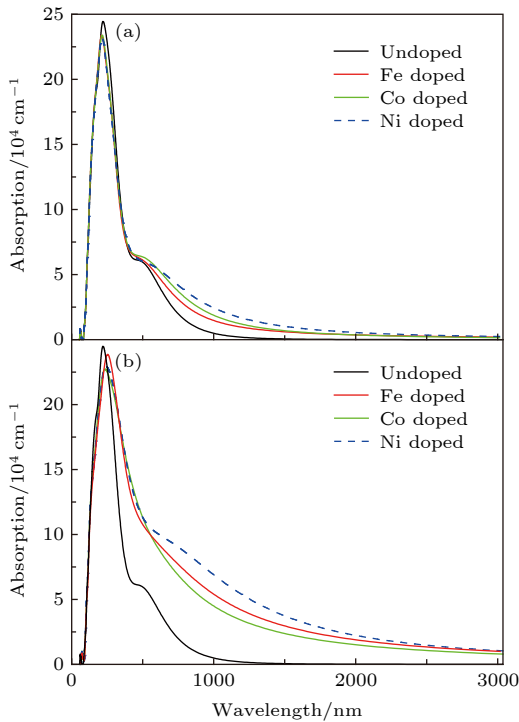


图 2 包含 (a) $X@Ga$ 和 (b) $X@Sb$ 体系的光学吸收谱
Fig. 2. Absorption spectra of (a) $X@Ga$ and (b) $X@Sb$, respectively.

表 1 列出了 Fe@Ga, Co@Ga, Ni@Ga, Fe@Sb, Co@Sb 和 Ni@Sb 这六种缺陷的形成能, 形成能的计算公式如下:

$$E_{\text{formation}} = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} - \mu_X + \mu_Y,$$

式中 E_{defect} 表示包含一个 $X@Y$ 缺陷的超晶胞的总

能量, E_{perfect} 表示完好的 GaSb 超晶胞的总能量, μ_X 表示过渡金属 X 的化学势, μ_Y 表示 Ga 原子或 Sb 原子的化学势. 从表 1 可以看出, $X@Sb$ 缺陷的形成能普遍大于 $X@Ga$ 缺陷的形成能, 因此在 X 掺杂的 GaSb 体系中, 主要以 $X@Ga$ 缺陷为主. 实验上和理论上已经证实^[37-40], $X@Ga$ 缺陷为主的掺杂 GaSb 体系是可以稳定存在的, 因此本文理论计算模型是合理的.

表 1 $X@Ga$ 和 $X@Sb$ 缺陷的形成能
Table 1. Formation energy of $X@Ga$ and $X@Sb$ defects.

	Defects					
	Fe@Ga	Co@Ga	Ni@Ga	Fe@Sb	Co@Sb	Ni@Sb
$E_{\text{formation}} / \text{eV}$	3.0352	2.6561	0.1427	4.1055	3.3773	1.0454

3.2 $X@Ga$ 体系的能带结构和布居分析

以上计算数据分析表明, 无论是 $X@Ga$ 缺陷还是 $X@Sb$ 缺陷都可以改善 GaSb 体系对红外光区的吸收幅度并发生明显的红移现象, 可以有效提升掺杂体系对红外区光子的响应, 但形成能的计算结果表明, X -GaSb 体系中主要以 $X@Ga$ 缺陷为主. 因此, 本节内容主要讨论 $X@Ga$ 缺陷对掺杂体系结构的影响以及 $X@Ga$ 缺陷能带结构.

图 3 给出了 $X@Ga$ 体系和未掺杂 GaSb 体系的能带结构图, 红色虚线表示 0 点费米能级. 从图 3(a)–(c) 可以看出, X 的引入将会使 GaSb 体系的导带底上移, 价带顶下移, 带隙宽度变大. 零点费米能级跨过 X 引入的杂质能级, 使得 X -GaSb 体系具有了金属相的性质, 因此可称为 X -GaSb 合金材料. 图 3(a)–(c) 的能带结构显示出导带底的下方形成了受主 t 能级, 同时在价带顶上方形成了施主 e 能级, 杂质能级的出现使得掺杂体系的有效禁带宽度变窄并可以作为电子从价带跃迁到导带的桥梁, 从而影响了 X -GaSb 合金体系的光学性质: 电子仅吸收红外光区光子便可从价带跃迁到杂质能级, 进一步跃迁至导带, 从而提升材料对长波光子的响应, 使材料的光学吸收谱的吸收边发生红移现象, 提高材料的光催化活性. 图 3(d) 是未掺杂 GaSb 体系能带结构图, 可以看出本征 GaSb 体系是直接带隙半导体, 其带隙宽度理论计算值为 0.812 eV, 计算结果和实验值符合很好^[36].

过渡金属 X 替代 Ga 原子形成 $X@Ga$ 缺陷,

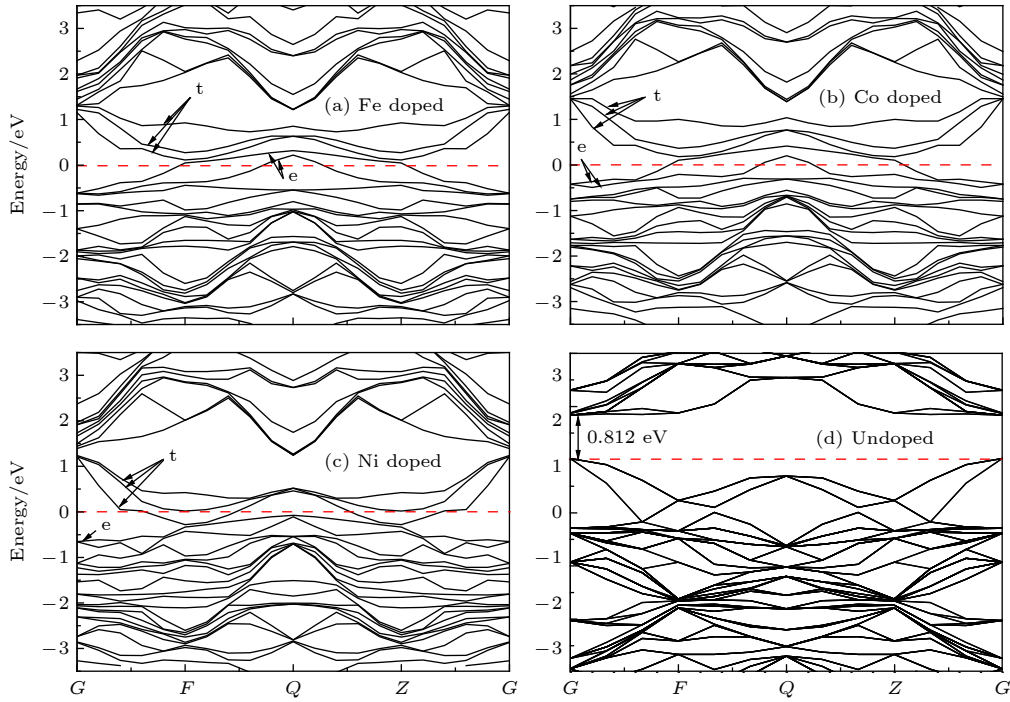


图 3 $X@Ga$ 和未掺杂 GaSb 体系的能带结构

Fig. 3. Band structure of $X@Ga$ and undoped GaSb systems, respectively.

掺杂的 X 原子提供 2 个 4s 电子和 1 个 3d 电子与周围的 4 个 Sb 原子的 2p 电子成键, 因此 X 原子的五重简并 3d 轨道上的电子数目变少. X 原子周围的 4 个 Sb 原子构成四面体, 在四面体晶场的影响下, 3d 轨道电子的简并度将会降低, 即五重简并的 3d 电子轨道将分裂成一个双重简并的 e 轨道和一个三重简并的 t 轨道 [41]. Fe-GaSb 合金体系中, Fe@Ga 缺陷的电子结构可以表示为 e^4t^1 , t 轨道能级为未满足的, 0 点费米能级应跨过杂质 t 能级, 可实际上 0 点费米能级跨过双重简并的 e 能级, 见图 3(a), 表明 Fe 原子失电子的数目大于 4 个. Co@Ga 缺陷的电子结构为 e^4t^2 , 从图 3(b) 可以看出 0 点费米能级同样跨过双重简并的 e 能级, 表明 Co 原子失电子的数目大于 5 个. Ni@Ga 缺陷的电子结构为 e^4t^3 , 图 3(c) 中显示 0 点费米能级跨过三重简并的 t 能级. 以上分析表明, 在过渡金属掺杂的 GaSb 体系, 金属 X 与周围的 Sb 原子形成的 $X-Sb$ 键并不是单纯的共价键或者离子键, 而是以混合键的形式存在.

为了分析过渡金属 X 的掺杂对 GaSb 的影响, 给出了掺杂体系和未掺杂体系的 Mulliken 布居分析, 如表 2 所列. Mulliken 电荷 (charge) 的转移布居可以分析原子的得失电子情况, 从表 2 可以看出, Fe, Co, Ni 原子的电荷布居分别为 0.45, 0.56 和 0.58, 表明三种原子的失电子数目是逐渐增加

表 2 GaSb 和 X 掺杂体系的 Mulliken 布居分析
Table 2. Mulliken population of GaSb and X -doped systems.

	Atomic	Charge	Bond	Population	Length
GaSb	Ga	0.03	Ga-Sb	0.51	2.6297
	Sb	-0.03			
Fe doped	Fe	0.45	Fe-Sb	0.83	2.3936
Co doped	Co	0.56	Co-Sb	0.80	2.3972
Ni doped	Ni	0.58	Ni-Sb	0.78	2.4344

的, 这可以解释图 3(a) 和图 3(b) 中 0 点费米能级跨过双重简并的 e 能级和图 3(c) 中 0 点费米能级跨过三重简并的 t 能级这一事实. Mulliken 键布居 (population) 可以了解晶体中原子之间的成键特性, 从表 2 可以看出, Fe-Sb, Co-Sb, Ni-Sb 三种化学键的键布居分别为 0.83, 0.80 和 0.78, 表明三种化学键的离子键成分逐渐增强, 共价键特性逐渐减弱 [42], 同时可以看出掺杂体系的键布居数均大于未掺杂体系的布居数, 说明掺杂体系的 $X-Sb$ 键相比于未掺杂体系的 Ga-Sb 键的共价特性增强, 因此 $X-Sb$ 键的键长都小于 Ga-Sb 的键长. Fe, Co, Ni 三种金属的离子半径小于 Ga 金属的离子半径, Fe, Co, Ni 的掺入将会引起体系的晶格畸变, 这种晶格畸变导致 $X@Ga$ 缺陷内部的正负电荷中心发生分离产生内部的电偶极矩进而产

生局域电势差. 因此这些过渡族金属的掺杂有利于光生电子-空穴对的分离, 可有效提高材料的光催化活性.

3.3 X@Ga 体系的光学性质

半导体在线性响应范围的光学性质通常用复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 $\varepsilon_2(\omega)$ 表示复介电函数的虚部, 由价电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁来计算, $\varepsilon_1(\omega)$ 表示复介电函数的实部, 由 $\varepsilon_2(\omega)$ 所满足的 Kramers-Kronig 色散关系得到^[43], 方程如下:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{s\varepsilon_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds,$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds,$$

其中 p 为积分主值,

$$p \int_0^\infty = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-\delta} + \int_{\omega+\delta}^\infty \right).$$

图 4 为未掺杂 GaSb 体系和 X-GaSb 合金体系的复介电函数的实部图, 反映了实部随入射光子能量的变化, 表征了半导体材料在外电场作用下的极化程度, 实部越大表明体系对电荷的束缚能力越强, 体系的极化能力越强. 在光子能量为 0 (无入射光) 时, 对应的为静态介电常数, 从图 4 可以看出, 未掺杂 GaSb 实部 (黑色实线) 所对应的数值为 22.38, Fe 掺杂体系实部 (红色实线) 所对应的数值为 23.95, Co 掺杂体系实部 (绿色实线) 为 22.86, Ni 掺杂体系实部 (蓝色虚线) 所对应数值高达 48.98. 与未掺杂的 GaSb 体系相比, X-GaSb 合金体系的静介电常数都有所增加, 说明 X 掺杂的 GaSb 体

系的极化能力增强, 体系的光生电场强度变大, 这有利于光生电子-空穴对的迁移和分离, 可以有效改善体系的光催化特性, 其中 Ni-GaSb 合金体系的静介电性能最好.

图 5 为未掺杂 GaSb 体系和 X-GaSb 合金体系的复介电函数的虚部图, 反映了虚部随入射光子能量的变化. 在外加电场下, 半导体材料内部形成了大量的电偶极子, 虚部表征的是半导体内部形成电偶极子时所消耗的能量, 这与电子在能带之间的跃迁有关, 反映了半导体材料电子的受激跃迁程度, 虚部数值越大表明处于激发态的电子数目越多, 进行下一步跃迁的概率也就越大. 从图 5 可以看出, Ni-GaSb 体系的虚部 (蓝色虚线) 在光子低能区 (红外光区) 远大于 Fe, Co 掺杂的 GaSb 体系和未掺杂的 GaSb 体系, 表明 Ni-GaSb 体系对红外光区光子的吸收能力最大, 导致 Ni-GaSb 体系光学吸收谱的吸收边落在远红外区, 其原因在于 Ni 掺杂在体系 0 点费米能级附近形成的杂质能级上的电子数目多于 Fe, Co 掺杂的体系, 能够发生能级跃迁的电子数目较多. 同时从图 5 可以看出, X-GaSb 合金体系的虚部在光子能量为 0 处就有很大的响应, 其原因在于 X 引入的 e 能级或 t 能级电子是部分占据的, 费米能级跨过杂质能级, 电子在多重简并的杂质能级之间跃迁几乎不需要能量即可发生, 如图 3 所示. 同时从图 3 可以看出, X-GaSb 的能带结构图中零点费米能级跨过杂质能级使得 GaSb 半导体具有了金属相的性质, 此时若考虑电子的带内响应对体系介电函数的影响可用基于阻尼振动的 Lorentz-Drude 模型^[44,45]来简单说明. 根据电子能带结构的 Lorentz-Drude 模型在只

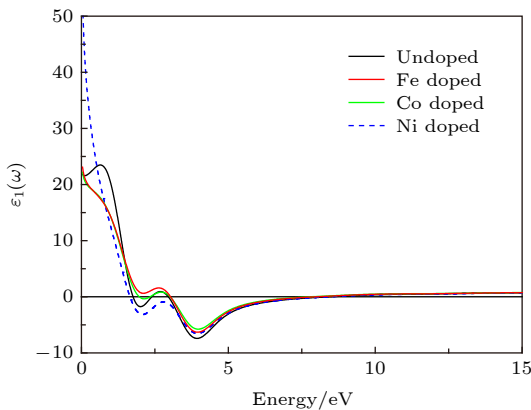


图 4 介电函数实部

Fig. 4. Real part of the dielectric function.

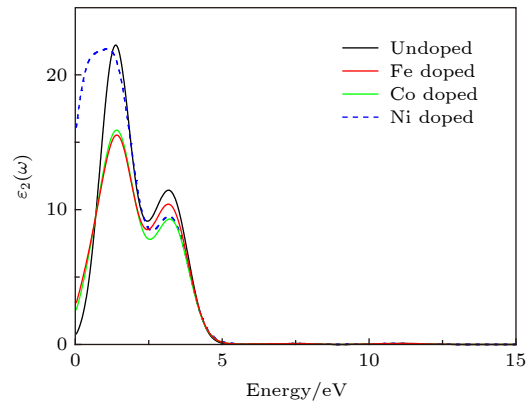


图 5 介电函数虚部

Fig. 5. Virtual part of the dielectric function.

考虑带内自由电子响应对介电函数的影响时,体系的复介电函数的表达式为

$$\epsilon_{LD}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)},$$

式中 ω 为入射光频率, Γ 为阻尼系数, ω_p 是金属等离子体频率, $\omega_p > \Gamma$ ^[46]. 因此当入射光子频率 $\omega \rightarrow 0$ 时 $\epsilon_{LD}(\omega)$ 的实部在远红外光区的数值为负, 这不利于掺杂体系内光生“电子-空穴”对的分离. 由 $\epsilon_{LD}(\omega)$ 虚部的表达式可知, 当入射光子频率 $\omega \rightarrow 0$ 时, 其虚部的数值趋向于无穷大, 这表明入射光波长较长时不会发生自由电子的能带之间的直接跃迁效应, 电子的吸收效应起主要作用. 实际上自由载流子吸收过程联系的是同一个带内电子状态之间的跃迁, 载流子的吸收是一个间接跃迁的二级过程, 在自由载流子吸收光子的同时伴随有声子的散射和电离杂质的散射, 电子的带内响应并不会产生有效的“电子-空穴”对, 因此不利于材料光学性质的改善. 电子发生间接跃迁过程的概率要比电子与电磁波相互作用的直接跃迁的概率小得多, 因此自由电子的带内响应效应对材料光吸收系数的贡献要小得多^[47]. 由 X-GaSb 引入的杂质能级上自由电子的带内响应对 GaSb 半导体的光学性质有一定的影响, 但不会太大, 起主要作用的仍然是电子带间的直接跃迁.

图 6 给出了未掺杂 GaSb 体系和 X-GaSb 合金体系的反射光谱. 利用复折射率与复介电函数之间的关系 $((n(\omega) + ik(\omega))^2 = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))$ 和 Kramers-Kronig 关系可以得到吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和反射系数 $R(\omega)$ 的表达式为^[43]

$$\begin{cases} \alpha(\omega) = 2\omega k(\omega)/c, \\ R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \end{cases}$$

式中 c 为光速; $n = n(\omega)$ 为复折射率的实部, 就是普通折射率; $k = k(\omega)$ 是复折射率的虚部, 决定了光的衰减, 与吸收系数 $\alpha(\omega)$ 直接有关. 由上式可以看出, 吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和反射系数 $R(\omega)$ 都是 k 的单调增函数, 因此吸收系数大的介质其反射系数也大, 如果一种固体强烈吸收某一光谱范围内的光, 它就能有效地反射在同一光谱范围内的光. X-GaSb 合金体系具有金属化性质, 当入射长波光光子时, 带内的自由电子气极易被低频交变电场极化从而对光场的电磁屏蔽作用很强, 这一特性使得自由

电子气模式材料在入射光子能量在红外和远红外区的位置具有很高的反射率. 从图 6 可以看出, X-GaSb 合金体系在红外光区的反射率高于未掺杂的 GaSb 体系. 综合图 2 和图 5 可知, X-GaSb 合金体系对红外和远红外区的光子有强烈的吸收, 对红外光区的利用率最高, X 的掺入可以有效提高 X-GaSb 合金材料的光催化特性. 其中 Ni-GaSb 合金体系在红外光区的数值 (蓝色虚线) 远大于 Fe, Co 掺杂的 GaSb 体系, 表明 Ni 掺入对改善 GaSb 材料的光催化特性最优.

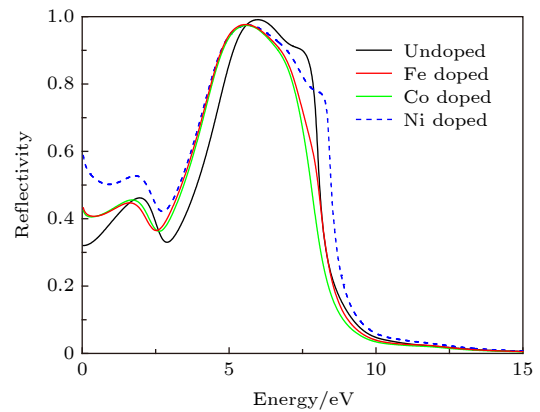


图 6 反射光谱

Fig. 6. Reflectivity of GaSb and X-doped systems.

3.4 不同浓度 Ni-GaSb 合金体系的光学性质

从以上分析可以看出, X 的掺杂对 GaSb 体系的光学性能都有很大的改善, 表现为掺杂体系的极化能力增加, 对红外光区光子的响应能力增强, 掺杂体系光学吸收谱的吸收边发生明显红移, 由掺杂的金属离子引起的晶格畸变而建立的内置电场可以有效提高光生电子-空穴对的迁移和分离, 进而提升材料的光催化性能等. 考虑到 Ni 的掺入对体系光学性质的改善最优, 本节主要讨论了不同浓度 Ni-GaSb 合金体系的光学性质, 期望找出最优的 Ni 原子掺杂比例.

图 7 给出了不同掺杂 Ni 原子浓度下 GaSb 体系的光学吸收谱, 对于不同浓度的掺杂体系, 使 Ni 原子的分布尽可能均匀. 从图 7(a) 和图 7(b) 可以看出, 随着掺杂 Ni 原子数目的增加, 体系在红外光区的吸收幅度逐步增加, 当掺杂 Ni 原子的数目为 7 个时达到最大. 图 7(c) 则表明, 进一步增加掺杂 Ni 原子的数目, 体系的吸收幅度又逐步降低,

因此我们认为在包含 64 个原子的 GaSb 超晶胞合金中, 替代 Ga 原子的 Ni 原子为 7 个时, 体系对红外光区光子的响应最好, 此时 Ni 原子的掺杂摩尔浓度为 10.94%.

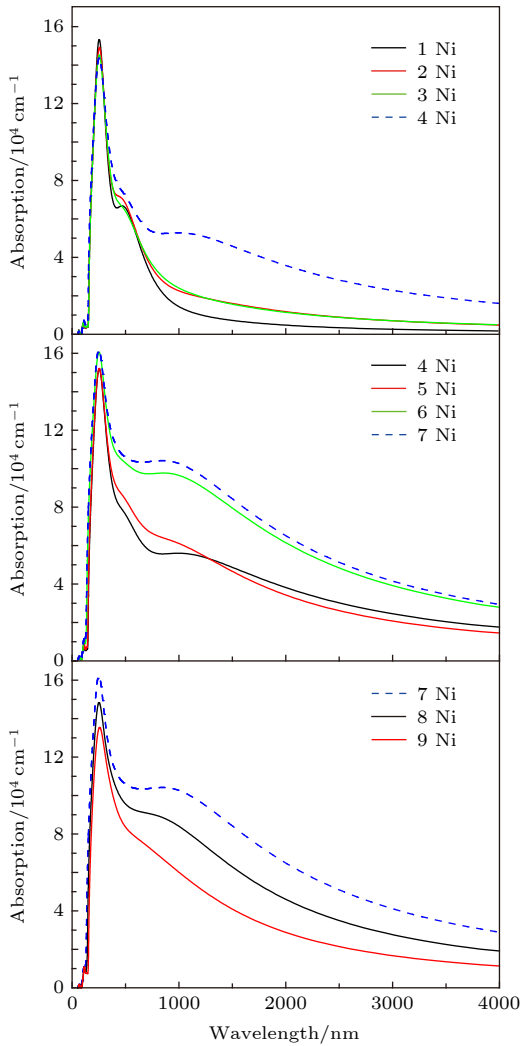


图 7 不同浓度 Ni 掺杂的光学吸收谱

Fig. 7. Optical absorption spectra of different Ni-doped density.

7 个 Ni 原子的掺杂属于高浓度掺杂, 掺杂 Ni 原子可替代 GaSb 超晶胞合金中 Ga 原子的多个位置, 因此有必要考虑不同掺杂位置对体系光学性质的影响. 为了描述的方便, 用阿拉伯数字来标记超晶胞中被替代 Ga 原子的不同位置 (见图 1). 考虑到体系的对称性和计算体系的周期性边界条件, 设计了四种不同的掺杂结构: 当用 7 个 Ni 原子分别替代图 1 中 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 号 Ga 原子时构成结构 S1 = S(1, 2, 3, 4, 5, 6, 12), 同样的方式分别得到结构 S2 = S(1, 3, 4, 5, 6, 8, 9), S3 = S(1, 3, 5, 6, 7, 8, 12) 和 S4 = S(3, 6, 7, 10, 11, 12, 13).

从图 1 可知, 这 4 种结构中 Ni 原子的密集程度逐渐增加, 其中结构 S1 为 7 个 Ni 原子均匀掺杂的情形. 表 3 列出了这四种掺杂结构优化后的体系的总能量. 从表 3 可知, 对于均匀掺杂的结构 S1 体系的总能量最小, 在这种结构中, 掺杂的 Ni 原子之间的距离比较远, Ni-Ni 之间的相互作用较弱.

表 3 S1, S2, S3 和 S4 掺杂结构优化后体系的总能量
Table 3. Total energies of relaxed S1, S2, S3 and S4 configurations.

	结构			
	S1	S2	S3	S4
总能量 E/eV	-65569.778	-65669.549	-65669.235	-65669.152

图 8 给出了这 4 种结构体系的光学吸收谱. 从图 8 可以看出, 均匀掺杂情形下的 S1 结构体系 (蓝色虚线) 在红外光区的吸收幅度最大, 随着掺杂 Ni 原子密集程度的增加, 光学吸收幅度逐步降低. 密集掺杂的 S3 和 S4 结构体系在红外区的曲线几乎重合, 光学吸收谱的吸收幅度最低. 由 Ni 原子引入深杂质能级的附加势能是作用距离仅为一两个原子间距的短程势^[43], 因此密集掺杂的 S3 和 S4 结构中的 Ni 原子可以成为“电子-空穴”对的有效复合中心, 从而使载流子的寿命大大降低, 影响材料的光学性能. 由此可知, 半导体材料的光学特性不仅和掺杂元素的种类和浓度有关, 也和掺杂元素的均匀程度有关. 表 3 的数据表明均匀掺杂的 S1 结构体系的总能量最低, 说明在高浓度掺杂 GaSb 合金体系中 Ni 原子不易形成团簇结构, 另外在分子束外延生长过程中, 通过控制生成氛围可以实现动力学控制下的异质外延生长, 对于高浓度均匀掺杂的 S1 结构, 在实验上的实现并不困

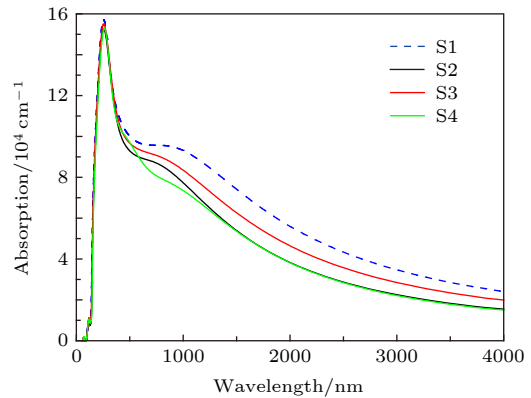


图 8 S1, S2, S3 和 S4 结构体系的光学吸收谱

Fig. 8. Optical absorption spectrum of S1, S2, S3 and S4 configuration.

难^[39,40]. 因此 S1 结构是改善 GaSb 材料光学性能的最优掺杂结构.

4 结 论

运用第一性原理 LDA+*U* 的方法研究了 X-GaSb 合金体系的电子结构和光学性质, 结论如下: 1) X 的掺入主要形成 X@Ga 和 X@Sb 两种缺陷结构, 形成能的计算结果表明 X-GaSb 合金体系主要以 X@Ga 缺陷形成存在, 且两种缺陷结构的存在都可以有效提升 GaSb 体系在红外光区的光学吸收幅度; 2) X@Ga 缺陷体系的能带结构表明, X 的掺入可以在 0 点费米能级附近引入杂质能级并使掺杂体系的有效禁带宽度变窄. 布居分析表明 Fe, Co, Ni 原子的失电子数目逐步增强, X—Ga 键的布居数逐步变小, 说明杂质的掺入对 GaSb 体系的晶格畸变逐步增强, 有利于光生电子-空穴对的分离, 提高 GaSb 材料的光催化特性; 3) 与未掺杂的 GaSb 相比, 所有掺杂体系的静介电常数均有很大增加, 说明掺杂 GaSb 体系的极化能力增强, 掺杂体系的虚部数值在红外光区的数值变大, 表明 X 的掺入可以有效提高 GaSb 材料对红外区光子的吸收, 0 点费米能级跨过杂质能级是掺杂体系复介电函数虚部在光子能量为 0 时就有响应的原因. 掺杂体系的反射光谱同样表明了 X 的掺入对 GaSb 体系的光学性能有很大的影响; 4) 综合分析表明, X 的掺入对 GaSb 体系的光学性能都有很大的改善, 但 Ni 掺入对改善 GaSb 材料的光催化特性最优; 5) Ni-GaSb 合金体系的光学性能不仅与掺杂浓度有关, 还与掺杂的均匀程度有关. 均匀掺杂可以避免光生电子-空穴复合中心的形成, 通过计算得出最佳的 Ni 原子掺杂摩尔浓度为 10.94%, 此时光学吸收范围和吸收峰值都达到最大, 有效提高了材料的光催化性能. 期望我们的研究可扩展 GaSb 材料在红外热光伏电池, 红外光探测器和红外半导体激光器等领域的应用.

参考文献

- [1] Qiu K, Hayden A C S 2006 *Energy Convers. Manage* **47** 365
- [2] Bitnar, Bernd 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** S221
- [3] Ferrari C, Melino F, Bosi M 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **113** 20
- [4] Attolini G, Bosi M, Ferrari C, Melino F 2013 *Appl. Energy* **103** 618
- [5] Wang Y, Liu G J, Li J C, An N, Li Z G, Wang Y X, Wei Z P 2012 *Chin. J. Lasers* **39** 0102010 (in Chinese) [王跃, 刘国军, 李俊承, 安宁, 李占国, 王玉霞, 魏志鹏 2012 中国激光 **39** 0102010]
- [6] Klipstein P C, Livneh Y, Glozman A, Grossman S, Klin O, Snapi N, Weiss E 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 2984
- [7] del Alamo J A 2011 *Nature* **479** 317
- [8] Klipstein P C, Livneh Y, Klin O, Grossman S, Snapi N, Glozman A, Weiss E 2013 *Infrared Phys. Technol.* **59** 53
- [9] Baril N, Bandara S, Hoeglund L, Henry N, Brown A, Billman C, Maloney P, Nallon E, Tidrow M, Pellegrino J 2015 *Infrared Phys. Technol.* **70** 58
- [10] Delmas M, Rossignol R, Rodriguez J B, Christol P 2017 *Superlattices Microstruct.* **104** 402
- [11] Henry N C, Brown A, Knorr D B, Baril N, Nallon E, Lenhart J, Tidrow M, Bandara S 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 011606
- [12] Huang Y, Xiong M, Wu Q, Dong X, Zhao Y C, Shi W H, Miao X H, Zhang B S 2017 *IEEE J. Quantum Electron.* **53** 1
- [13] Zhang Z K, Pan W W, Liu J L, Lei W 2019 *Chin. Phys. B* **28** 018103
- [14] Wei X F, He R, Zhang G, Liu X Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 187301 (in Chinese) [魏相飞, 何锐, 张刚, 刘向远 2018 物理学报 **67** 187301]
- [15] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815
- [16] Khvostikov V P, Khvostikova O A, Gazaryan P Y, Sorokina S V, Potapovich N S, Malevskaya A V, Kaluzhniy N A, Shvarts M, Andreev V M 2007 *J. Energy Eng.* **129** 291
- [17] Vlasov A S, Khvostikov V P, Karlina L B, et al. 2013 *Technol. Phys.* **58** 1034
- [18] Wang Y, Chen N F, Zhang X W, Huang T M, Yin Z G, Wang Y S, Zhang H 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1704
- [19] Kim J M, Dutta P S, Brown E, Borrego J M, Greiff P 2013 *Semicond. Sci. Technol.* **28** 065002
- [20] Cederberg J G, Blaich J D, Girard G R, Lee S R, Nelson D P, Murray C S 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 3453
- [21] Krier A, Yin M, Marshall A R J, Krier S E 2016 *J. Electron. Mater.* **45** 1
- [22] Qiu K, Hayden A C S 2014 *Energy Convers. Manage.* **79** 54
- [23] Qiu K, Hayden A C S, Mauk M G, Sulima O V 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 68
- [24] Liu Z, Qiu K 2017 *Energy* **141** 892
- [25] Peng X, Zhang B, Li G, Zou J, Zhu Z, Cai Z 2011 *Infrared Phys. Technol.* **54** 454
- [26] Lou Y Y, Zhang X L, Huang A B, Wang Y 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **172** 124
- [27] Tang L, Fraas L M, Liu Z, Xu C, Chen X 2016 *IEEE Trans. Electron Devices* **63** 3591
- [28] Li M Z, Chen X L, Li H L, Zhang X H, Qi Z Y, Wang X X, Fan P, Zhang Q L, Zhu X L, Zhuang X J 2018 *Chin. Phys. B* **27** 078101
- [29] Ye H, Tang L, Li K 2013 *Semicond. Sci. Technol.* **28** 015001
- [30] Pan F C, Lin X L, Chen H M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 224218 (in Chinese) [潘凤春, 林雪玲, 陈焕铭 2015 物理学报 **64** 224218]
- [31] Zhang L L, Xia T, Liu G A, Lei B C, Zhao X C, Wang S X, Huang Y N 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 017401 (in Chinese) [张丽丽, 夏桐, 刘桂安, 雷博程, 赵旭才, 王少霞, 黄以能 2019 物理学报 **68** 017401]
- [32] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [33] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717

- [34] Paek J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [35] Monkhorst H J, Paek J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [36] Lin X L, Pan F C, Sun J J 2018 *J. Shandong Normal Univ. (Nat. Sci.)* **33** 328 (in Chinese) [林雪玲, 潘凤春, 孙建军 2018 *山东师范大学学报 (自然科学版)* **33** 328]
- [37] Zota C B, Kim S H, Yokoyama M, Takenaka M, Takagi S 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 071201
- [38] Yokoyama M, Nishi K, Kim S, Yokoyama H, Takenaka M, Takagi S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 093509
- [39] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 132402
- [40] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401
- [41] Lin X L, Pan F C 2019 *Mater. Res. Express* **6** 015901
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Huang K 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) pp437–452 (in Chinese) [黄昆 1988 *固体物理学* (北京: 高等教育出版社) 第437—452页]
- [44] Abdellatif S, Ghannam R, Khalil A S G 2014 *Appl. Opt.* **53** 3294
- [45] Li D Z 1999 *Acta Phys. Sin.* **42** 2349 (in Chinese) [李丹之 1999 *物理学报* **42** 2349]
- [46] Ordal M A, Bell R J, Alexander R W, Long L L, Querry M R 1985 *Appl. Opt.* **24** 4493
- [47] Liu K E, Zhu B S, Luo J S, Kang R M, Tu S J 1997 *Semiconductor Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) p259 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 亢润民, 屠善洁 1997 *半导体物理学* (北京: 国防工业出版社) 第259页]

Electronic structures and optical properties of Fe, Co, and Ni doped GaSb*

Pan Feng-Chun Lin Xue-Ling[†] Cao Zhi-Jie Li Xiao-Fu

(School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(Received 4 March 2019; revised manuscript received 27 May 2019)

Abstract

The electronic structures and optical properties of transition metal (TM, TM refers to Fe, Co, and Ni, respectively) doped GaSb are studied by the LDA+ U method of the first-principles calculation. The results indicate that these TMs can enhance the absorption amplitudes of GaSb semiconductors in the infrared region, and improve the photocatalytic performances of GaSbs effectively. For the doped systems, TMs tend to substitute for Ga and form TM@Ga defect. The charge layout and bond population of TMs imply that the electric dipole moment induced by lattice distortion separates photoelectrons from holes to some degree, and consequently enhancing the photocatalytic performance. The impurity levels induced by TMs are close to the Fermi level, which illustrates that the imaginary part of complex dielectric function has the capability of response when the energy of photon is zero. Meanwhile, the static dielectric constant of the doped system is also enhanced compared with that of the un-doped system. The doped TMs can improve the optical properties of GaSb systems for three dopants effectively, but the Ni dopant is the best for the photocatalysis properties of GaSb in the three dopants. The further analysis shows that the uniform Ni can hinder the recombination of electron-hole pairs, and the optical absorption range and absorption peak are both biggest when Ni molar concentration is 10.94%, which is favorable for photocatalytic performance. Our results will extend the applications of GaSb to the fields of infrared thermal photovoltaic cells, infrared light detector, and infrared semiconductor laser.

Keywords: first-principles, GaSb, electronic structures, optical properties

PACS: 42.70.-a, 78.20.-e, 78.30.Fs, 78.40.Fy

DOI: 10.7498/aps.68.20190290

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11764032, 51801107), the Natural Science Foundation of Ningxia University, China (Grant No. ZR18008), and the Important Innovation Projects for Building First-class University in China's Western Region (Grant No. ZKZD2017006).

[†] Corresponding author. E-mail: nxulxl@163.com