

Investigation of Optical Properties of In-Doped SrTiO₃ Conducting Films by First-Principles

Limin Fang¹, Kelun Zhao^{2*}

¹Department of Physics, Guangdong University of Education, Guangzhou Guangdong

²School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong
Email: fanglimin@gdei.edu.cn, lmfang1975@163.com, msklzhao@scut.edu.cn, klzhao1975@163.com

Received: Apr. 29th, 2015; accepted: May 13th, 2015; published: May 19th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

It is well known that *p*-type doped SrTiO₃ can successfully be applied in semiconductor diodes in a blue-light region, transparent conductive films and perovskite-oxides hetero-junction optical-electric devices. First-principles plane-wave pseudopotential (PWPP) calculations have been performed to investigate the electronic structure and optical properties of In-doped SrTiO₃/MgO(001) interface system with the explanations of the related experiment phenomena. It is found that the optical properties of In doped SrTiO₃/MgO(001) interface are dependent not only on the concentration of In atoms but also on the relative positions of the In atoms to the interface.

Keywords

First-Principles, Optical Properties, Conducting Films, Doped, Interface

In掺杂SrTiO₃导电薄膜光学性质的第一性原理研究

房丽敏¹, 赵可沧^{2*}

¹广东省第二师范学院物理系, 广东 广州

*通讯作者。

²华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州

Email: fanglimin@gdei.edu.cn, lmfang1975@163.com, *msklzhao@scut.edu.cn, *klzhao1975@163.com

收稿日期: 2015年4月29日; 录用日期: 2015年5月13日; 发布日期: 2015年5月19日

摘 要

*p*型掺杂SrTiO₃材料成功用于研制蓝光波段发光二极管、高透明导电薄膜和钙钛矿氧化物光电子器件。本文采用第一性原理平面波赝势方法对In掺杂SrTiO₃/MgO(001)界面体系的电子结构与光学性质进行了计算研究,系统分析了In原子相对界面位置及浓度的变化对其光学性质的影响,并解释了In掺杂SrTiO₃导电薄膜的相关实验现象。研究发现,In掺杂SrTiO₃/MgO(001)界面体系的光学性质,不仅与In原子相对界面的位置有关,并且与In原子浓度密切相关。

关键词

第一性原理, 光学性质, 导电薄膜, 掺杂, 界面

1. 引言

近年来, *p*型掺杂 SrTiO₃ 材料成功用于研制蓝光波段发光二极管、高透明导电薄膜和钙钛矿氧化物异质结光电子器件等, 已成为一种具有广泛发展前景和应用价值的功能材料[1]-[3]。因此, *p*型掺杂 SrTiO₃ 材料的微观结构和光学性能引起了人们不断的关注[4]-[7]。在实验方面, Higuchi 等[4]通过观测光电发射光谱研究了 *p*型 Sc 掺杂 SrTiO₃ 单晶材料的电子结构, *p*型掺杂元素 Sc³⁺引入 SrTiO₃ 单晶时, 代替了 Ti⁴⁺的位置; 刚性能带模型仍然适于描述 *p*型 Sc 掺杂 SrTiO₃ 的能带结构。Guo 等[6]研究了激光分子束外延生长在 MgO 基体上 SrIn_{0.1}Ti_{0.9}O₃ 薄膜的光学性能, 在可见光大部分区域 SrIn_{0.1}Ti_{0.9}O₃ 薄膜的透射率在 80% 以上, 并观察到光学吸收边的蓝移现象。Zhang 等[7]利用透射电子显微术研究了以激光分子束外延技术生长在 SrTiO₃ 基体上的 SrIn_{0.1}Ti_{0.9}O₃ 薄膜内部和界面的微观结构, 在界面附近发现了高密度、尺度均匀、自组装的纳米团簇结构, 这些纳米团簇在几何上与传统半导体中的量子点非常相似。虽然对于 SrTiO₃ 晶体材料光学性质的理论研究取得了一定的进展[4] [8]-[11], 例如 *p*型掺杂元素 Sc³⁺引入晶格畸变导致 SrTiO₃ 费米能级进入价带[4]、*p*型掺杂元素 In 在母体化合物 SrTiO₃ 中引入大量导电空穴[11]导致体系光学透过率显著增加等; 但对于 In 掺杂 SrTiO₃ 导电薄膜的光学性质, 理论上和实验上还不能很好的比较, 其内部机理还不完全清楚。因此, 从理论上研究 *p*型受主 In 掺杂的 SrTiO₃/MgO(001)界面电子结构, 从而研究材料的光学性质, 解释实验中遇到的一些问题和现象, 并通过理论计算结果, 为实验研究提供理论依据, 对制备高质量的 SrTiO₃ 透明导电薄膜具有重要的指导意义。本文运用第一性原理赝势方法对 In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001)界面的电子结构与光学性质进行了计算研究, 系统分析了 In 原子相对界面位置及浓度的变化对其光学性质的影响并解释了 In 掺杂 SrTiO₃ 导电薄膜相关的实验现象。

2. 实验

第一性原理平面波赝势方法已经成功地用于研究钙钛矿结构氧化物材料的电子结构和光学性质, 并且增进了钙钛矿结构氧化物相关性能的在微观层面理解[8]-[11]。本文采用第一原理平面波赝势方法研究 In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001)界面的电子结构和光学性质。在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数常用复介电函数来描述。从量子力学的观点看, 带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰作用下从低能

态跃迁到高能态的过程。从直接跃迁几率的定义可推导出晶体介电常数虚部的表达式为[12]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |\mathbf{M}_{cv}(\mathbf{K})|^2 \delta(E_c^{\mathbf{K}} - E_v^{\mathbf{K}} - \hbar\omega) d^3\mathbf{K} \quad (1)$$

式中: c 、 v 分别表示导带和价带; BZ 表示积分区间为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, 为动量跃迁矩阵元; C 为常数, ω 为频率, 和分别为导带和价带上的本征能级。复介电响应函数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, 是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据; 而且, 从某种意义上说, 复介电响应函数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以及固体的微观电子结构联系起来。根据克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)变换关系可以推导出介电函数实部:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

对于其它光学常数, 包括吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、能量损失函数 $L(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 和消光系数 $K(\omega)$, 其具体表达式如下:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \\ R(\omega) &= \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right| \\ L(\omega) &= \varepsilon_2(\omega) / \left[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right] \\ n(\omega) &= \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \\ K(\omega) &= \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (3)$$

实验和理论研究表明[13]-[15], 只有界面接触为 TiO₂-MgO, 即原子 Ti(O) (TiO₂ 原子层)与 O(Mg) (MgO 界面原子层)一一对应时, SrTiO₃ 薄膜才能够在 MgO 衬底上稳定地外延生长。基于上述生长模式, 我们建立了具有三维周期的多层几何超胞结构: SrTiO₃(n)/MgO(m)。超胞中含有两个基本点相等的界面 S , n 表示超胞中的 TiO₂ 和 SrO 原子层数之和, m 代表超胞中的 MgO 原子层数。依据研究 SrTiO₃/MgO 界面体系的计算结果[14] [15], 我们选取 SrTiO₃(n)/MgO(m)($n = 7, m = 5$)几何超胞结构来研究 In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001)界面体系的光学性质。

实验结果[5] [6]表明, In 原子将在 SrTiO₃/MgO(001)薄膜中置换 Ti 原子的位置。如图 1 所示, 考虑 In 原子置换界面附近不同位置的 Ti 原子, 我们建立了六种可能的 In 掺杂 SrTiO₃(7)/MgO(5)界面模型。图 1(a)为求简便只给出了三层 SrTiO₃(001)和一层 MgO(001)原子层, 我们将图 1(a)所示的 SrTiO₃(7)/MgO(5)界面称为理想模型 A。当 In 原子置换了 Ti(I)或 Ti(II)原子时, 理想模型 A 就转化成界面模型 B 或 C; 如果 Ti(I)和 Ti(II)同时被两个 In 原子所置换, 理想模型 A 就转化为模型 D。图 1(b)和 14(c)对应 SrTiO₃(7)/MgO(5)界面模型的二维示意图, 当 Ti(1)和 Ti(2)或者 Ti(1)和 Ti(3)原子同时被两个 In 原子所置换时, 我们将这两种情形称为界面模型 E 或 F。图 1(b)给出了界面模型 E(F)在(010)面的原子构型, 其中用虚线表示的 TiO₂ 界面层的原子构型则如图 1(c)所示。对于上述六种可能的界面模型, 我们分别进行几何结构优化。在优化过程中, 对于超胞内原子相对位置的结构弛豫, 我们不仅考虑垂直于界面的方向的结构弛豫, 而且包括平行于界面方向的原子弛豫。

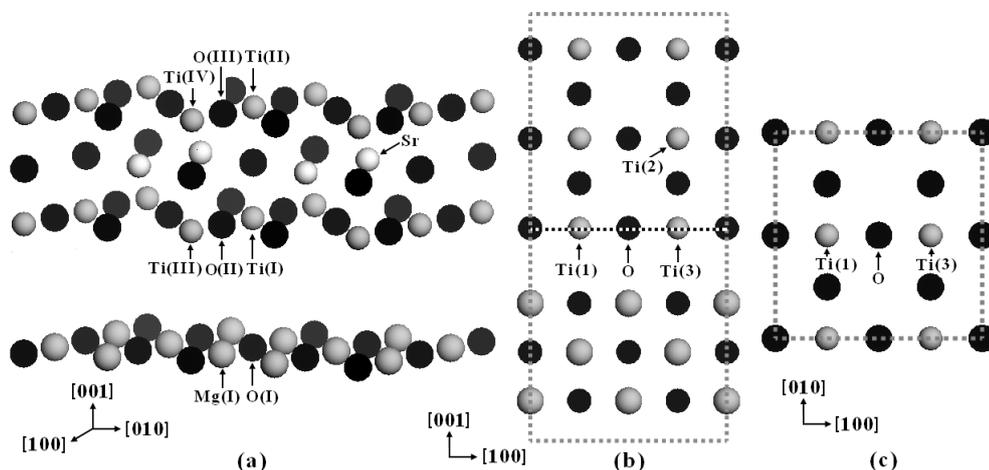


Figure 1. Schematics of six possible models of the SrTiO₃/MgO(001) interface in present study. (a) Models A, B, C and D, (b) and (c) Models E and F, respectively (where the black spheres are O, the bright spheres are Sr, the small gray spheres are Ti, and the big gray spheres are Mg)

图 1. 本文六种 In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001)界面模型示意图。(a) 模型 A-D, (b)和(c) 模型 E 和 F (黑球代表 O, 亮球表示 Sr, 较小灰球代表 Ti, 较大灰球表示 Mg)

3. 结果与讨论

3.1. 电子结构

为了加深理解 In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001)界面的基本性质, 我们系统地分析了六种图 1 所示界面模型在平衡位置的电子结构(包括 5 个 In 掺杂界面和 1 个理想界面模型)。

图 2 给出了每个界面模型参照费米能级位置的总体态密度(TDOSs)随能量变化的曲线。对于理想界面模型 A 而言, 位于费米能级下方能量范围-6.1 eV~0.3 eV 之间, 价带态密度主要来源于 O 2p 和 Ti 3d 轨道电子杂化效应的贡献; 而导带态密度则绝大部分由 Ti 3d 轨道电子态密度组成。如图 2 所示, 理想界面模型 A 的带隙约为 0.87 eV, 这一带隙值远远小于 SrTiO₃ 和 MgO 晶体材料的带隙值[16] [17], 这说明界面间的相互作用(化学键性质)对于 SrTiO₃/MgO 界面的电子结构起主导作用。对于 In 掺杂界面模型, 其总体态密度与理想界面模型 A 存在明显的差异。最显著的态密度变化差异就是位于能量范围 1.5 eV~2.2 eV 之间, 导带态密度的峰值明显减小。由于 In-SrTiO₃/MgO(001)总体态密度的导带底向高能偏移效应显著, 而其价带顶向高能偏移距离非常小; 因此 In-SrTiO₃/MgO(001)界面模型的带隙宽度相对理想界面增大。例如, 模型 B 和 F 的带隙宽度变为 0.92 eV 和 0.98 eV。这意味着随着 TiO₂ 界面层上 In 原子浓度的增加, 掺杂体系的总体态密度向高能方向移动, 光学带隙 E_g 展宽。这主要是由于高浓度掺杂产生的自由载流子空穴从以下两个方面改变了 SrTiO₃ 材料的带隙。一方面是高浓度载流子空穴使费米能级(E_F)移入价带产生所谓的“Burstein-Moss”移动[18], 其光学吸收边向高能方向移动从而使光学带隙 E_g 展宽; 另一方面, 空穴之间的相互作用产生多体效应或者缺陷能级之间的重叠效应使得其光学带隙 E_g 变窄[19]。由于前者的作用大于后者, 则总的效应是光学带隙随载流子空穴浓度增加而增大。此外, In 掺杂界面模型的总体态密度曲线在能量范围-7.3~-5.0 eV 之间形成了一些具有扩展尾翼的附加狭窄宽化峰, 从而导致其价带宽度相对理想界面增大, 这意味着 Ti 3d 与 O 2p 轨道电子的杂化效应增强。例如, 界面模型 F 的价带宽度达到 7.6 eV, 这和实验值(8.7 eV)较为接近[5]。

3.2. 光学性质

为了进一步明确 In 原子掺杂效应对 SrTiO₃/MgO(001)光学性质的影响, 我们计算了每个界面模型的

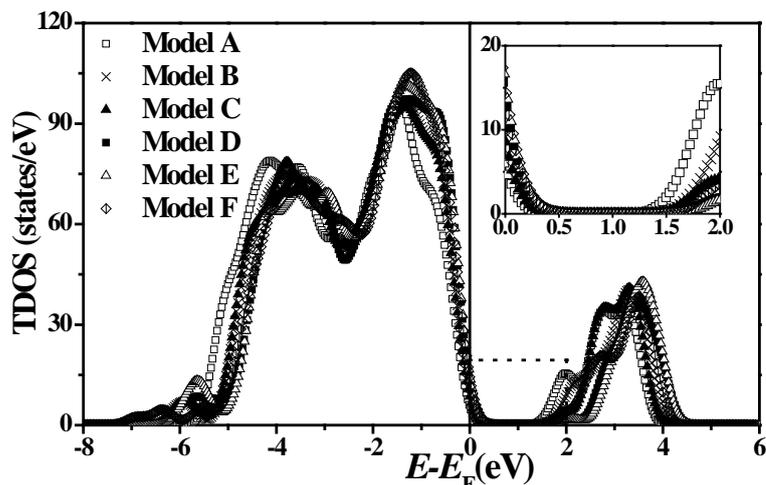


Figure 2. Total density of states (TDOSs) of six interface models. The insert shows an enlarged part of the TDOSs in the rectangular field enclosed with dot lines

图 2. 六种界面模型总体态密度，其中插图是总体态密度曲线虚线方框的放大图

复介电函数，因为它反映了材料对电磁波线性响应的根本性质并决定了相关辐射的传播行为。考虑到界面模型的对称性特点，图 3 和图 4 分别给出了介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 和实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 沿着三个不同方向随能量变化的特征曲线。

图 3(a)~(c) 分别对应介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 [001]、[100] 和 [010] 方向上的谱线。对于模型 A 而言，如图 3(a) 所示， $\varepsilon_2(\omega)$ 在 [001] 方向上的谱线阈值出现在大约 1.5 eV 处；在能量范围 1.5 eV~8.5 eV 之间， $\varepsilon_2(\omega)$ 谱特征曲线主要由三个峰状结构(three-peak structure)组成，这与 SrTiO₃ 晶体材料的介电函数虚部谱线特征完全相符[8] [9]。对于模型 B 和 C，由于界面中引入了 In 原子， $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线在较低的能量区间(<1.5 eV) 出现了一个新的“特征峰”。更为重要的是 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线的形状转化为以双峰结构为主体，并且相对理想界面而言，谱线主体结构向高能级方向移动。根据前面相关能量和投影态密度的分析可知，In 原子更易于取代界面层 Ti 原子的位置，使得掺杂体系带隙宽度相对增加，从而导致 O 原子 2p 轨道和导带间的电子跃迁几率减小，这是 In 掺杂界面体系介电函数虚部谱线特征变化的根本原因。此外，相对模型 C 而言，在模型 B 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线中，这一新特征峰的强度以及双峰结构向高能级的偏移效果相对减弱。上述比较分析说明，In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001) 界面的介电函数虚部谱线的变化特征与 In 原子相对界面的位置密切相关。对于其它界面模型 D、E 和 F，由于界面附近 In 原子浓度的增加，不仅使这一新特征峰的强度进一步增强，而且单峰结构逐渐成为 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线形状的主体特征。此外，虽然三者的 In 原子浓度完全相同，但是其 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线的特征却有着较为明显的差异。例如，当两个 In 原子全部位于界面层之上时，即对于模型 F，其 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线单峰结构向高能级的偏移距离是这三者中最小的。这说明 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线特征与 In 原子的浓度和相对位置都有关系。

此外，如图 3(b) 所示，对于理想模型 A 而言，介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 [100] 方向上的谱线特征明显不同于其在 [001] 方向上(图 3(a) 所示)的谱线特征。在此情形下， $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线的阈值出现在大约 1.2 eV 处，并且在能量范围 1.2 eV~8.5 eV 之间， $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线主要由双峰结构组成。二者差异显著的 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线特征揭示了 In 原子的掺杂效应(占据 SrTiO₃ 晶格中 Ti 原子位置)将引起 SrTiO₃/MgO(001) 界面光学性能显著的各向异性。对于其它界面模型，In 原子的掺杂效应使得介电函数虚部谱线在大部分能量区间内的共同特征表现为：谱线形状以单峰结构为主体以及在较低能量区间(<1.5 eV) 出现了一个的新特征峰。这进一步表明 In

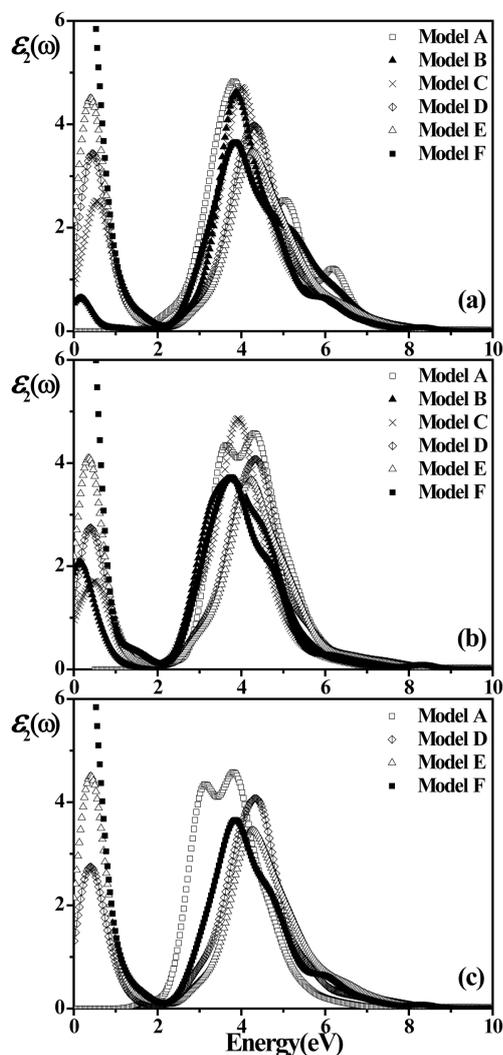


Figure 3. Imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ spectra of dielectric function of six interface models along (a) [001], (b) [100], and (c) [010] direction, respectively

图 3. 六种模型的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别在(a) [001]、(b) [100]和(c) [010]方向上谱线

掺杂 SrTiO₃/MgO(001)界面的介电函数虚部谱线特征不仅与 In 原子浓度而且与 In 原子相对界面的位置密切相关。如图 3(b)和 17(c)所示, 通过比较模型 E 和 F 在[010]和[100]方向上的介电函数虚部谱线, 我们可以发现, 尽管模型 E(F)在这两个方向的结构对称性上存在一定的差异(图 1(b)显示模型 E 表示 In 原子替代平行于[001]方向并在不同轴向上相邻两层 TiO₂ 原子层上的两个 Ti 原子; 图 1(c)显示模型 F 表示 In 原子替代垂直于[001]方向并在同一 TiO₂ 原子层平面上的两相邻 Ti 原子), 然而其 $\varepsilon_2(\omega)$ 谱线特征完全相似。当然, 这还有待于在实验上进一步进行考证。

图 4(a)~(c)则分别给出了介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 在[001]、[100]和[010]方向上的谱线。对于模型 A 而言, 如图 4(a)所示, $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线在[001]方向上的变化特征是: 在开始阶段, $\varepsilon_1(\omega)$ 的数值逐渐增大达到最大值(主峰位置)—大致位于能量为 3.1 eV 处, 其幅度约为 4.5; 此后 $\varepsilon_1(\omega)$ 的数值急剧减小至能量约为 4.2 eV 时 $\varepsilon_1(\omega) = 0$ 。至此, 理想界面模型 $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线的特征与 SrTiO₃ 晶体材料几乎完全一致[7] [8]。

值得注意的是: 在能量范围 4.2 eV~7.3 eV 之间, $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线表现出震荡起伏的特征, 其数值基本保持在负值范围内; 当能量达到 7.3 eV 后, $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线又回 $\varepsilon_1(\omega) = 0$ 进而达到正值范围开始缓慢增加。然而,

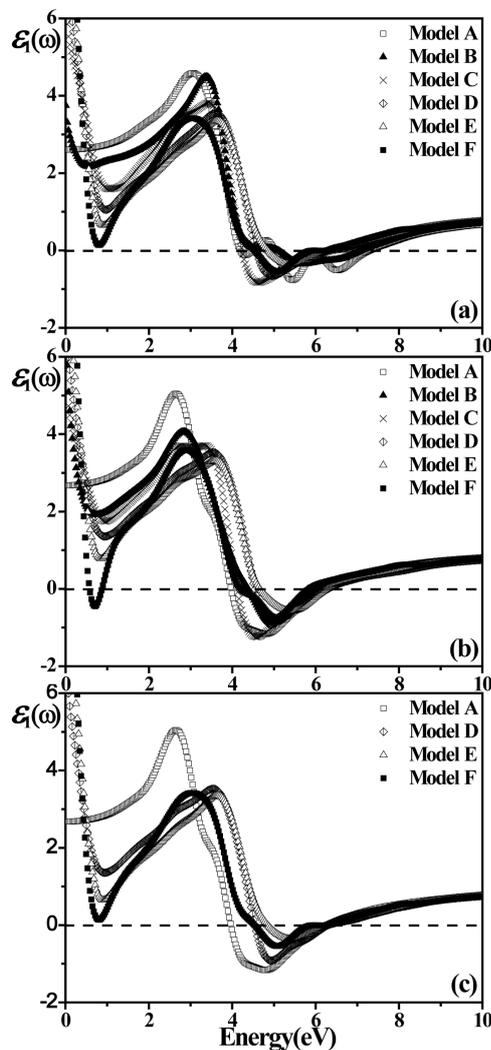


Figure 4. The real part $\varepsilon_1(\omega)$ spectra of dielectric function of six interface models along (a) [001], (b) [100], and (c) [010] direction, respectively

图 4. 六种模型的介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 分别在 [001] (a)、(b) [100]、(c) [010] 方向上谱线

对于 SrTiO₃ 晶体材料, 当能量达到满足 $\varepsilon_1(\omega) = 0$ 之后, $\varepsilon_1(\omega)$ 的数值则开始急剧减小。此外, 当 $\omega = 0$ 时, 理想界面模型 A 的 $\varepsilon_1(0)$ 值大小约为 2.7, 这仅仅达到 SrTiO₃ 晶体材料的一半左右(5.2~5.6) [8]。通过上述比较分析, 可以推断: 当能量达到 4.2 eV 后, SrTiO₃/MgO(001) 理想界面的介电函数实部谱线特征由于界面相互作用而受到强烈的影响。

如图 4(b) 和 18 (c) 所示, 虽然模型 A 的 $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线在其它两个方向的变化趋势较为相近, 但是与其 [001] 方向谱线比较而言则变化明显: 首先, $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线的主峰变得更加陡峭尖锐即 $\varepsilon_1(\omega)$ 的数值在开始阶段就急剧增大; 其次, 当能量达到使 $\varepsilon_1(\omega) = 0$ 之后, 在能量区间 4.0 eV~6.2 eV 内, $\varepsilon_1(\omega)$ 的数值在负值范围内继续减小达到一个最小值——“谷底”, 并没有出现类似的“震荡”现象。这一明显差异再次表明 SrTiO₃/MgO(001) 界面的光学性质具有各向异性。

对于其它界面模型与模型 A 比较而言, In 原子的掺杂效应导致其 $\varepsilon_1(\omega)$ 光谱曲线特征有所改变。首先, 在 $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线达到主峰位置之前出现了一个衰减过程(depression), 并且随着 In 原子位置和浓度的变化这一过程变得更为显著。其次, $\varepsilon_1(\omega)$ 谱线的主峰位置开始向高能级移动, 并且对应 In 原子不同的位置其主峰

位置的偏移距离(程度)也不尽相同: 具体来讲, 当界面体系只含有一个 In 原子时, 模型 B 小于模型 C; 当界面体系中有两个 In 原子时, 则模型 F 最小。

为了进一步阐明 In 掺杂效应对 SrTiO₃/MgO(001)界面光学性能的影响, 图 5~9 分别给出了其它光学常数在[001]方向上随能量变化的曲线, 包括吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 、能量损失函数 $L(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $K(\omega)$ 。

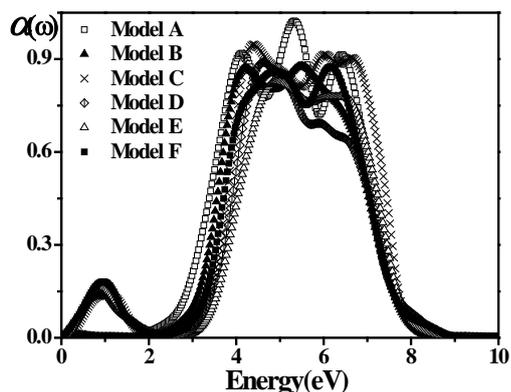


Figure 5. The spectra of absorption coefficient, $\alpha(\omega)$, for each interface model

图 5. 每个界面模型的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 谱线

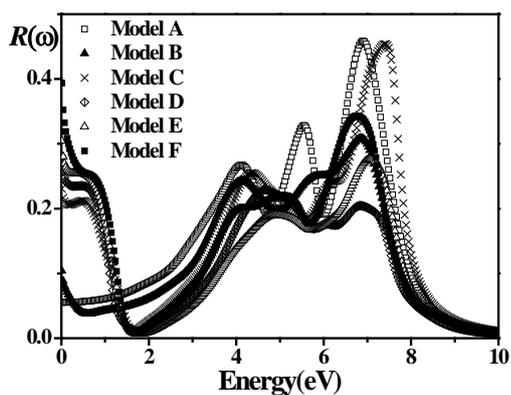


Figure 6. The spectra of reflectivity, $R(\omega)$, for each model

图 6. 每个模型的反射率 $R(\omega)$ 谱线

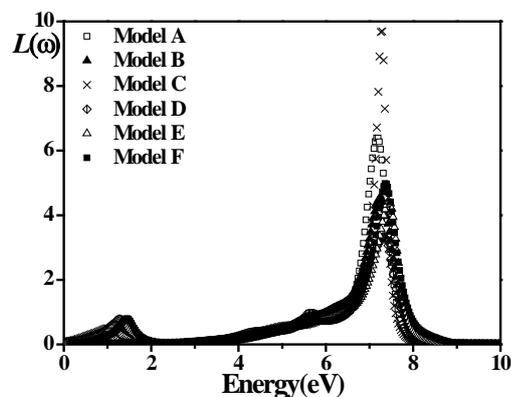


Figure 7. The spectra of energy loss function, $L(\omega)$, for each model

图 7. 每个模型的能量损失函数 $L(\omega)$ 谱线

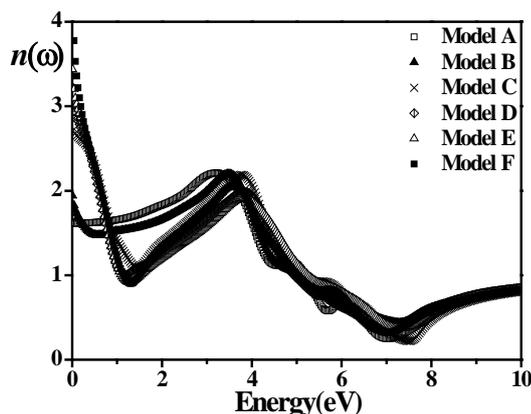


Figure 8. The spectra of refractive index, $n(\omega)$, for each model

图 8. 每个模型的折射率 $n(\omega)$ 谱线

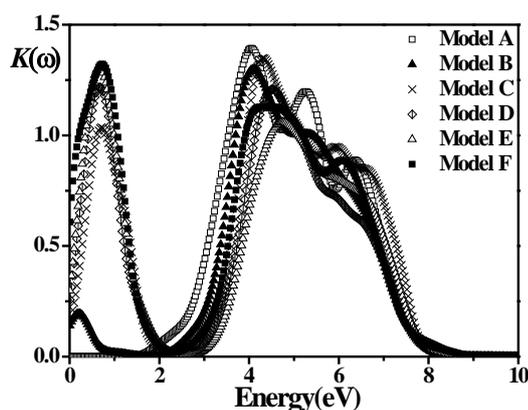


Figure 9. The spectra of extinction coefficient, $K(\omega)$, for each model

图 9. 每个模型的消光系数 $K(\omega)$ 谱线

图 5 给出了每个界面模型吸收谱随能量变化的曲线。对于模型 A 而言, 光学吸收边(optical adsorption edge)对应的开始能量约为 1.5 eV; 在能量区间 1.5 eV~8.5 eV 之内, 吸收带(adsorption band)的整体形状是由三个峰状结构组成, 这主要对应 O 2p 轨道电子向导带的跃迁过程[8]。上述理想界面吸收谱的变化趋势与 SrTiO₃ 晶体材料的吸收光谱基本相同[8] [9]。应当指出, 吸收谱的特征与图 3(a)所示的介电函数虚部谱线特征完全相似, 这说明吸收系数 $\alpha(\omega)$ 与介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 二者紧密相关。对于其它模型而言, In 原子的掺杂效应在吸收带的左侧产生了一个微弱的吸收峰, 结合前面态密度的分析(如图 2 所示), 这再次揭示了 In 原子的掺杂效应导致 SrTiO₃ 价带引入了大量空穴, 从而减小了 O 2p 轨道电子的跃迁几率[6] [11]。

In 原子掺杂效应最为重要而直接的体现是: In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001)界面体系的吸收带宽度变窄, 并且其光学吸收边向高能方向移动, 即引起了光学吸收边的蓝移现象。具体来讲, 比较界面模型 A、B 和 F, 图 5 清晰地显示出随着 In 原子浓度的增加, 界面体系光学吸收边明显地向高能方向移动的趋势, 同时相应吸收峰的强度也有所减弱, 即光学吸收效应亦相对减弱。综合上面的分析讨论可知, 如果 In 原子在界面附近不断地偏聚富集, 则在实验上观测 In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001)薄膜将会表现出更为显著的吸收边蓝移现象和光学透明(transparent)效应, 这与实验和理论的研究结果十分相符[6] [11]。

图 6 给出了每个界面模型反射率 $R(\omega)$ 随能量变化的曲线。对于模型 A 而言, 其反射率的变化特征表现为: 在开始阶段即能量范围 0~4 eV 之间, 反射率逐渐增大; 在能量范围 4~9 eV 之间, 反射率谱线连续出现三个峰状结构, 反射率的最大值大致位于能量 7.0 eV 处; 此后, 反射率逐渐减小, 当能量达到 9.0

eV 之后, 反射率几近于零, 即在红外光区范围内, 理想界面 SrTiO₃/MgO 薄膜接近完全透明。对于其它界面模型, In 原子掺杂效应导致其反射率谱线特征发生了变化。具体来讲, 相对模型 A 而言, $R(0)$ 的数值明显增大, 并且在能量范围 0~1.5 eV 之间, 反射率由 $R(0)$ 开始急剧下降直至反射率接近于零; 在能量范围 4~9 eV 之间, 尽管反射率谱线的峰状结构依然存在, 但第一个峰值位置明显向高能级偏移, 并且其强度有所减弱。在此必须强调指出: 比较模型 A, B 和 F 的反射率谱线可知, 在能量范围 1.5~3.1 eV 之间即可见光区, 三者反射率的数值按照模型 A→B→F 的顺序逐渐减小, 这意味着随着 In 原子浓度的增大, 界面模型的透射性能增强。然而, 比较模型 D, E 和 F 三者的反射率谱线可知, 即使界面附近 In 原子浓度保持不变, 对应某一固定频率的光波而言, 模型 F 的反射率最大, 即其透射性能最差。

图 7 给出了每个界面模型能量损失函数 $L(\omega)$ 随能量变化的曲线。能量损失函数是描述电子在通过某种材料时能量损失情况的物理量, 而能量损失谱的峰值则描绘了等离子共振的特征, 相应的频率称为等离子共振频率(ω_0); 频率高于 ω_0 材料表现为介电性, 低于 ω_0 则表现为金属性, 即能量损失谱的峰值位置对应材料由介电性向金属性转变的临界点。此外, 能量损失谱峰值位置与反射谱下降边缘(trailing edge)相对应。例如, 对于理想界面模型 A, $L(\omega)$ 谱线的主峰位置大致位于能量为 7.3 eV 处, 而此时, $R(\omega)$ 的数值急剧减小(图 6 所示)。对于其它 In 掺杂的界面模型, 在较低的能量区间(<2.0 eV), $L(\omega)$ 谱线出现一个微弱的附加特征峰, 这意味着 In 掺杂效应使 SrTiO₃/MgO(001) 界面体系更容易表现为金属性。

图 8 给出了每个界面模型折射率 $n(\omega)$ 随能量变化的曲线。通过比较发现, $n(\omega)$ 谱线特征与介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 谱线(图 4(a))非常相近, 这意味着较大的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 对应较大的静态折射率 $n(0)$ 。对于理想界面模型 A, $n(\omega)$ 随着能量增加而增大, 在能量达到 3.1 eV 时, $n(\omega)$ 达到最大值; 此后, $n(\omega)$ 逐渐减小直至能量约为 7.0 eV 处达到其最小值。对于 In 掺杂的界面模型, 类似于 $\epsilon_1(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 谱线, 在能量范围 0~1.5 eV 之间, $n(\omega)$ 谱线特征表现为由 $n(0)$ 开始急剧下降的过程。

图 9 给出了每个界面模型消光系数 $K(\omega)$ 随能量变化的曲线。类似于吸收系数 $\alpha(\omega)$ 谱线特征(图 5 所示), $K(\omega)$ 谱线与介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 谱线(图 3(a))紧密相关, 其谱线变化规律在此就不再赘述。在此应当指出, 在能量范围 2.3~3.1 eV 之间, 比较模型 A、B 和 F 的 $K(\omega)$ 特征曲线可知, 消光系数按照模型 A→B→F 的顺序逐渐减小, 这说明随着界面附近 In 原子浓度的增大, 界面的消光性能减弱。同样地, 比较模型 D、E 和 F 的消光系数谱线发现, 对于某一固定光频, 界面附近 In 原子浓度越大则消光性能越强。这与反射率谱线特征(图 6)非常相似, 从而进一步证明了前面的相关推论。此外, 比较图 4(a)、图 6 和图 9 所示谱线特征, 我们发现在能量约为 4.0 eV 附近, 介电函数实部谱线的零点位置(即满足 $\epsilon_1(\omega) = 0$ 时的谱能量)和反射率 $R(\omega)$ 以及消光系数 $K(\omega)$ 谱线的峰值位置几乎完全一致。然而, 此时在能量损失函数 $L(\omega)$ 谱线上并没有任何峰值出现(图 7 所示), 这是因为此时复介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 谱线仍然对应着很大的数值(图 3(a))。

4. 结论

本文采用第一性原理平面波赝势计算方法对 In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001) 界面模型的电子结构与光学性质进行了系统地研究, 讨论分析了 In 原子相对界面位置及其浓度的变化对其电子结构与光学性质的影响, 得出如下结论:

1) 随着界面附近 In 原子浓度的增加, In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001) 界面体系的带隙宽度将有所增加, 即 In 掺杂将导致界面体系能带结构的“带隙展宽”效应。

2) In 掺杂 SrTiO₃/MgO(001) 界面体系的光学性质不仅与 In 原子相对界面的位置有关, 而且与 In 原子浓度密切相关。

通过电子结构与光学常数的理论分析较好地解释了相关实验现象, 例如 SrTi_{1-x}In_xO₃ 薄膜的可见光透

射性能以及光学带隙宽度随 In 原子浓度的变化规律等, 对于进一步分析 In 原子和 O 空位缺陷的复合效应[20]与 In 掺杂 SrTiO₃/MgO 界面的结构特征及其相关性能的微观机理, 从而实现 In 掺杂 SrTiO₃ 导电薄膜相关电子元器件的设计优化具有重要的实际意义。

基金项目

本研究工作获得深圳市新材料发展专项资金 2012 第一批扶持计划: 3G 天线所用介质材料的研发及产业化项目资助(s2012006630002)。

参考文献 (References)

- [1] Sata, N., Ishigame, M. and Shin, S. (1996) Optical absorption spectra of acceptor-doped SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskite-type proton conductors. *Solid State Ionics*, **86-88**, 629-632.
- [2] He, H., Huang, Y., Vohs, J.M. and Gorte, R.J. (2004) Characterization of YSZ-YST composites for SOFC anodes. *Solid State Ionics*, **175**, 171-176.
- [3] Phair, J.W. and Badwal, S.P.S. (2006) Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*, **12**, 103-115.
- [4] Higuchi, T., Tsukamoto, T., Sata, N., Ishigame, M., Tezuka, Y. and Shin, S. (1998) Electronic structure of *p*-type SrTiO₃ by photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, **57**, 6978-6983.
- [5] Dai, S.Y., Lu, H.B., Chen, F., Chen, Z.H., Ren, Z.Y. and Ng, D.H.L. (2002) In-doped SrTiO₃ ceramic thin films. *Applied Physics Letters*, **80**, 3545-3547.
- [6] Guo, H.Z., Liu, L., F., Fei, Y.Y., Xiang, W.F., Lu, H.B., Dai, S.Y., Zhou, Y.L. and Chen, Z.H. (2003) Optical properties of *p*-type In-doped SrTiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, **94**, 4558-4562.
- [7] Zhang, M., Ma, X.L., Li, D.X., Lu, H.B., Chen, Z.H. and Yang, G.Z. (2004) Patterned nanoclusters in the indium-doped SrTiO₃ films. *Applied Physics Letters*, **85**, 5899-5901.
- [8] Saha, S., Sinha, T.P., and Mookerjee, A. (2000) Structural and optical properties of paraelectric SrTiO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**, 3325-3336.
- [9] Gupta, G., Nautiyal, T. and Auluck, S. (2004) Optical properties of the compounds BaTiO₃ and SrTiO₃. *Physical Review B*, **69**, 052101.
- [10] Wei, W., Dai, Y., Jin, H. and Huang, B.B. (2009) Density functional characterization of the electronic structure and optical properties of Cr-doped SrTiO₃. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**, 055401.
- [11] Zhang, Z.Y., Yun, N.J. and Zhang, F.C. (2007) Electronic structure and optical properties of In-doped SrTiO₃ by density function theory. *Chinese Physics*, **16**, 2791-2707.
- [12] 沈学础 (1992) 半导体的光学性质. 科学出版社, 北京, 76-94.
- [13] McKee, R.A., Walker, F.J., Specht, E.D., Jellisen, G.E. and Boatner, L.A. (1994) Interface stability and the growth of optical quality perovskites on MgO. *Physical Review Letters*, **72**, 2741-2744.
- [14] Cheng, C., Kunc, K., Kresse, G., and Hafner, J. (2002) SrTiO₃ on MgO(001) and MgO on SrTiO₃(001) systems: Energetics and stresses. *Physical Review B*, **66**, 085419.
- [15] Casek, P., Finocchi, F., and Noguera, C. (2004) SrTiO₃(001) thin films on MgO(001): A theoretical study. *Physical Review B*, **69**, 085411.
- [16] Arai, M., Shigemi, K., Hideki, Y., Sei, F., Yoshio, W. and Masaoki, O. (2002) Photoelectron energy-loss functions of SrTiO₃, BaTiO₃, and TiO₂: Theory and experiment. *Physical Review B*, **65**, 085101.
- [17] Marques, M., Teles, L.K., Anjos, V., Solfaro, L., M.R., Leite, J.R., Freire, V.N. and Farias, G.A. (2003) Full-relativistic calculations of the SrTiO₃ carrier effective mass and complex dielectric function. *Applied Physics Letters*, **82**, 3074.
- [18] Burstein, E. (1954) Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, **93**, 632-633.
- [19] Mahan, G.D. (1980) Energy gap in Si and Ge: Impurity dependence. *Journal of Applied Physics*, **51**, 2634-2646.
- [20] Casek, P., Finocchi, F. and Noguera, C. (2005) First-principles study of oxygen-deficient SrTiO₃ and MgO(100) interfaces. *Physical Review B*, **72**, 205308.