

纤锌矿 $Cd_xZn_{1-x}O$ 电子结构的第一性原理研究*

赵冬秋 刁先锋 王桂丽 邱国莉 黄晓伟 李蕴才†

(河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475001)

(2008 年 4 月 20 日收到 2008 年 8 月 6 日收到修改稿)

采用第一性原理的平面波超软赝势方法, 计算了纤锌矿 ZnO 及不同量 Cd 掺杂 ZnO 的电子结构. 计算结果表明, Cd 的掺杂导致 ZnO 晶体的禁带宽度变窄. 主要原因在于 Cd 的掺入导致 Zn 4s 轨道中能级越来越低的电子参与作用, 使得决定导带底的反键 Zn 4s 态能级逐渐降低, 同时由 pd 反键轨道控制的价带顶能级逐渐升高.

关键词: 密度泛函理论, 超软赝势方法, Cd 掺杂 ZnO

PACC: 7115M, 7115H

1. 引言

纤锌矿结构 ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽禁带直接带隙化合物半导体材料. 与 GaN 等其他光电子材料相比, ZnO 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. 尤其是它的激子束缚能高达 60 meV, 这些优越的物理性质引起了国内外研究者的重视. 对理想的 ZnO 半导体掺杂可以使其性能得到更好的发挥. 实验研究不仅发现在 ZnO 中掺入不同浓度的 Be 或 Mg 可以使禁带宽度变宽^[1-3], 而且还发现在 ZnO 中掺入 Cd 可以使禁带宽度变窄^[4-6], 有望开发出紫外-蓝绿光发光器件. 如 Vigil 等^[7]制备的 $(ZnO)_x(CdO)_{1-x}$ ($x = 0-1$) 薄膜. 随着掺杂量 x 的增加, 禁带宽度 E_g 值可以在 2.29—3.28 eV 之间调制, 合金出现不同的相变. Ye 等^[8]报道了用直流反应磁控溅射方法在 $Si(111)$ 衬底上制备的 $Cd_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 当 $0 \leq x \leq 0.6$ 时, 合金仍具有纤锌矿结构, 显示出良好的 c 轴取向, 晶格常数 c 随掺 Cd 量的增加而增大, 带边发射峰相对 ZnO 晶体有 0.3 eV 的红移. 迄今为止, 人们对 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的研究主要集中在实验方面, 对其理论研究的报道相对较少.

近来 ZnO 掺杂材料的第一性原理计算日益受到人们的关注. 靳锡联等^[9]用第一性原理研究了 Mg 掺杂 ZnO 所致的禁带宽度增大现象. Ding 等^[10]对

$Be_xZn_{1-x}O$ 合金进行了理论计算. 最近, 唐鑫等^[11]用第一性原理研究了当 $x = 0-0.25$ 时纤锌矿 $Cd_xZn_{1-x}O$ 三元合金的电子结构, 计算中采用基于密度泛函理论(DFT)^[12]结合投影缀加波方法的 VASP 软件包^[13]. 根据计算结果, 文献 [11] 认为导带底(CBM)是由 Cd 5s 与 Zn 4s 杂化轨道控制, 但其研究的范围仅涉及掺杂浓度达到 25% 的情况, 而对更高掺杂浓度的 ZnO 没有进行讨论. 本文采用基于 DFT 广义梯度近似(GGA)的 CASTEP 软件包^[14]对纤锌矿 $Cd_xZn_{1-x}O$ ($x = 0-0.5$) 的电子结构进行了较系统的研究, 不仅计算了合金的能带结构和态密度, 而且借助计算所得的差分电荷密度分布及 Mulliken 集居数分析^[15]从微观角度对 $Cd_xZn_{1-x}O$ 电子结构进行了较深入的讨论, 并分析了禁带宽度变窄的原因.

2. 理论模型与计算方法

2.1. 模型构建

纤锌矿 ZnO 是由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 晶格常数 $a = b = 0.3258$ nm, $c = 0.5220$ nm. 本文考虑到实际计算的需求, 设计了 16 个原子构成的 $2 \times 2 \times 1$ 的 ZnO 超原胞, $x = 0.125$ 的 Cd 取代掺杂结构如图 1 所示.

* 国家自然科学基金(批准号: 20371015, 90306010)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liyuncai@henu.edu.cn

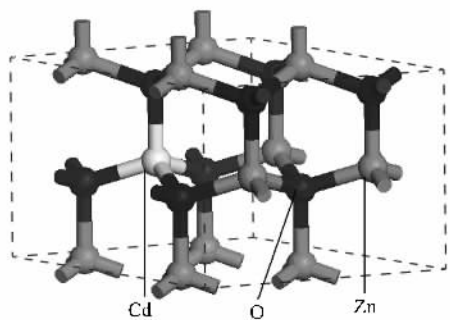


图1 沿 a, b 基矢方向扩展两个单位后得到 $2 \times 2 \times 1$ 的 $\text{Cd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 超原胞侧视图

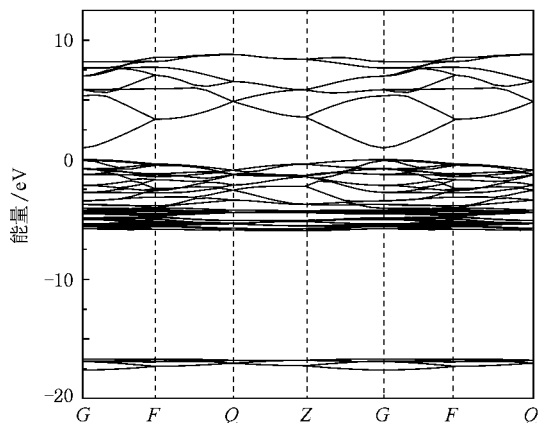


图2 纤锌矿 ZnO 的能带结构

2.2. 计算方法

本文计算中采用超软赝势(USP)^[16]来描述离子实与价电子之间的相互作用势,利用基于DFT GGA的PW91^[17]构造单电子势中的交换关联项,电子波函数通过一平面波基矢组扩展,分别选取 $\text{O } 2s^2 2p^4$, $\text{Cd } 4d^{10} 5s^2$, $\text{Zn } 3d^{10} 4s^2$ 为各原子的价电子组态.在 $x = 0-0.5$ 时,运用快速傅里叶变换^[18](FFT)和Monkhorst-Pack^[19,20]的特殊 k 点对全布里渊区求和,基态能量计算应用了 Pulay 密度混合法^[21],自洽精度设为平均每个原子 1.0×10^{-6} eV.本文中首先对纤锌矿结构 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的超原胞进行几何结构优化,然后再进行电子性质计算.

3. 结果及讨论

3.1. 能带结构

纤锌矿 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0-0.5$)合金的能带结构计算结果表明,CBM和价带顶(VBM)均处在布里渊区高对称 G 点,为直接带隙半导体.图2为 ZnO 的能带结构图, E_g 值是 0.970 eV,与其他DFT理论计算值(如文献11报道为 0.752 eV,文献22报道为 0.880 eV)相比更接近实验值(3.370 eV).局域密度近似和GGA都存在 E_g 计算值偏低的普遍问题^[23].表1给出了本文计算得到 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的 E_g 值,同时也给出了文献11的计算结果.通过这些数据发现,随Cd掺杂量 x 的增加,材料的 E_g 值逐渐减小,这与实验中发现的红移规律是一致的.

表1 本文及文献11]计算得到的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0-0.5$)合金的 E_g 值

x	E_g (本文)/eV	E_g (文献11)]/eV
0.000	0.970	0.752
0.125	0.732	0.550
0.250	0.502	0.346
0.375	0.339	—
0.500	0.220	—

3.2. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 结构优化

为了验证本文所采用计算方法的可靠性,首先将结构优化计算所得的 ZnO 晶格参数值与实验值及其他理论值进行比较(表2).计算所得的 ZnO 晶格常数值为 $a = b = 0.3260$ nm, $c = 0.5264$ nm.与文献24]提供的实验值偏差不到1%,比文献11,25]的理论计算值更接近实验值,这说明我们所采用的计算方法是可靠的.

表2 优化 ZnO 几何结构参数所得的计算值及实验值

a/nm	c/nm	c/a	资料来源
0.3260	0.5264	1.614	本文计算值
0.3258	0.5220	1.602	文献24]实验值
0.3280	0.5297	1.615	文献11]计算值
0.3292	0.5292	1.608	文献25]计算值

通过结构优化计算得到 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0-0.5$)晶格常数的变化情况如图3所示.从图3可以看出,晶格常数 a, c 随掺杂量 x 的变化几乎呈线性关系,与实验结果^[8]在 $0 \leq x \leq 0.6$ 时 c 轴晶格长度随 x 的变化关系相一致,这种变化规律也符合 Vegare 定律^[26].Jaffe 等^[25]理论计算表明,外应力会对 ZnO 的 E_g 有一定的影响,当 ZnO 处于压应变时 E_g 变大,而处于张应变时 E_g 变小.本文分析认为,

由于 Cd^{2+} 的半径 (0.097 nm) 大于 Zn^{2+} 的半径 (0.074 nm), Cd 的掺杂导致晶格常数变大, 使 ZnO 处于张应变状态, 从而对 E_g 的减小有一定的影响.

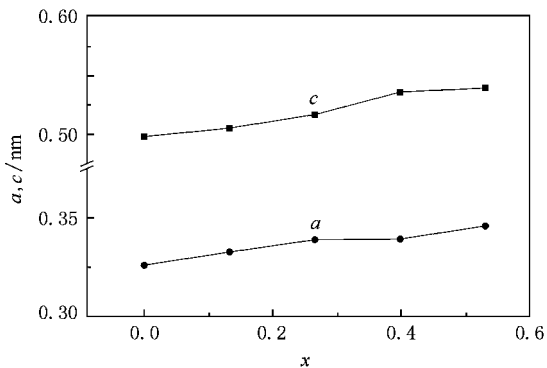


图3 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的晶格常数 a, c 随掺杂量 x 的变化

3.3. 差分电荷密度分布

通过差分电荷密度分布图可以直观地了解固体中原子间的成键和电荷分布等情况, 因而我们计算了掺杂和未掺杂情况下 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的差分电荷密度分布, 图 4(a) 和 (b) 分别为 ZnO 和 $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的差分电荷密度分布. 从图 4 可以看出, 掺 Cd 后体系的电荷发生重新分配, $\text{O}-\text{Cd}$ 键的 O 外层电子密度明显比 $\text{O}-\text{Zn}$ 键的 O 外层电子密度小, 与 Cd 近邻的

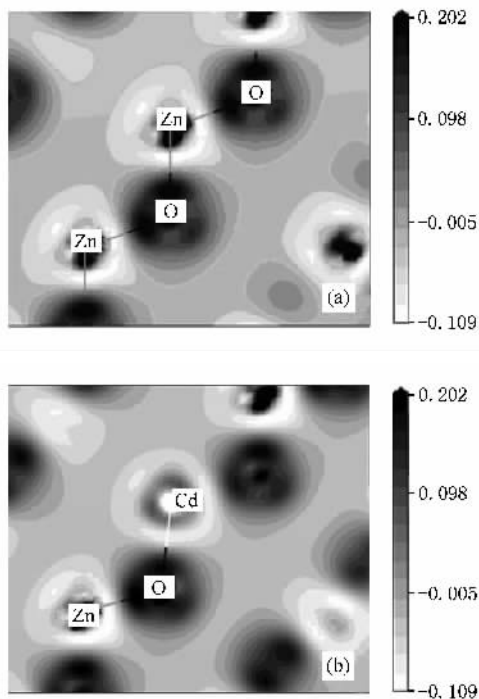


图4 当 $x = 0, 0.25$ 时 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 同一位置面的差分电荷密度分布 (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$

$\text{O}-\text{Zn}$ 键的 Zn 内层电子密度明显增加. 从图 4 还可看出, Zn 内层电子密度分布方向性强, 成键方向的密度明显大于非键方向的密度, 而 Cd 内层电子密度分布几乎与方向无关.

3.4. 态密度

3.4.1. ZnO 态密度分析

图 5 给出了 ZnO 的总态密度 (TDOS) 及分波态密度 (PDOS). 由图 5 可以看出: $-18.0 \sim -16.1$ eV 附近的峰 A 主要表现为 $\text{O } 2s$ 电子特征, 该态为局域态. 费米能级附近的下价带 ($-6.60 \sim -3.70$ eV) 主要来源于 $\text{Zn } 3d$ 态及少量 $\text{O } 2p$ 态和极少 $\text{Zn } 4s4p$ 态的贡献, 该能带区域明显地表现出 $\text{Zn } 3d$ 电子态的局域特征; 上价带 ($-3.0 \sim 0.33$ eV) 的峰 D 主要是 $\text{O } 2p$ 态及少量 $\text{Zn } 3d$ 态电子的贡献. 在价带, $\text{Zn } 3d$ 与 $\text{O } 2p$ 有明显的成键峰 B, 其反键轨道由于受上价带 $\text{O } 2p$ 态电子的影响变得很弥散, 该能带的顶点是 $\text{O } 2p$ 态. $\text{Zn } 4s4p$ 态和少量 $\text{O } 2p$ 态构成导带 ($1.29 \sim 9.57$ eV) 部分, CBM 是 $\text{Zn } 4s$ 态.

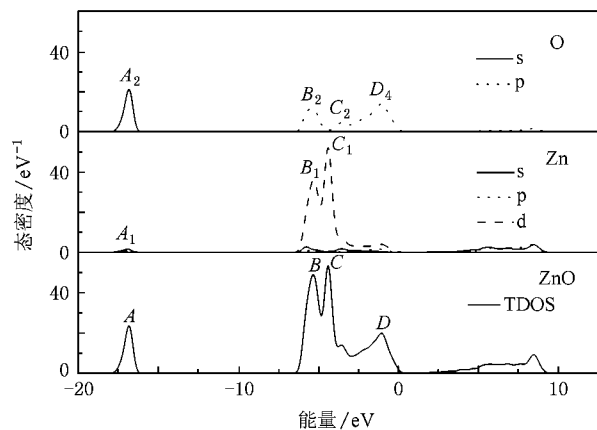


图5 ZnO 晶体 TDOS 及 Zn, O 的 PDOS

ZnO 的 Mulliken 电荷分布和集居数分析如表 3 和表 4 所列. 由表 3 可知, Zn 和 O 净原子区集居数分别为 0.82 和 -0.82 , $\text{Zn } 4s$ 和 $4p$ 轨道占有的电子数分别为 0.49 和 0.72, $\text{O } 2p$ 轨道占有的电子数为 4.97. 与自由状态相比, 占据 $\text{Zn } 4s$ 态的电子数明显减少, 而 $\text{Zn } 4p$ 态的电子数增加. 由表 4 可知, 平均每个 $\text{O}-\text{Zn}$ 键的集居重叠数为 0.4. 通过以上分析可知, ZnO 是一个离子性较强而共价键性较弱的混合键金属氧化物半导体材料. $\text{O}-\text{Zn}$ 离子键的形成可视为占据 $\text{Zn } 4s$ 轨道高能态的价电子转移到能量相对较低的 $\text{O } 2p$ 空轨道. 共价键的形成则是能级相

近的 Zn 4s 与 4p 轨道杂化成易于与 O 2p 态形成重叠部分最大的对称性匹配轨道,杂化的轨道与 O 2p 轨道进行线性组合形成反键和成键高低能级轨道.占满电子的成键轨道向低能方向移动和反键空轨道向高能方向移动形成能隙,成键电子明显向电负性大的 O 原子偏移.

表 3 ZnO 的 Mulliken 电荷分布

离子	s	p	d	净电荷/e
O 离子	1.850	4.970	0.000	-0.820
Zn 离子	0.490	0.720	9.980	0.820

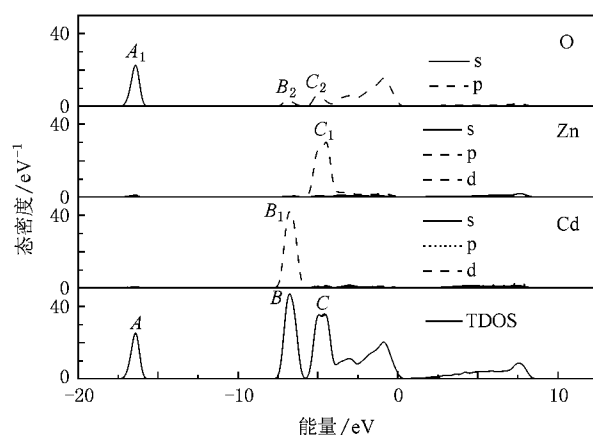
表 4 ZnO 的键长与 Mulliken 集居重叠数

键	重叠电荷/e	键长/nm
O—Zn	0.400	0.1987
O—Zn	0.390	0.1987
O—Zn	0.420	0.1995

纤锌矿 ZnO 晶体中,每个 Zn^{2+} 与 4 个 O^{2-} 阴离子近似构成四面体群, Zn 3d 的 5 个轨道在 T_d 点群中按 t_2 和 e 不可约表示,其对应的两组基函数分别为 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 和 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$. 根据四面体晶体场理论^[27], Zn 3d 被劈裂为 t_2 和 e 高低两能级.此外较高能级的 t_2 轨道和 O 2p 轨道混杂构成为成键和反键轨道,结果成键的 t_2 轨道能级比非键的 e 轨道能级还低,表现在图 5 中 t_2 的主峰 B_1 (-5.32 eV) 出现在低能端,而 e 的峰位 C_1 (-4.38 eV) 相对较高.从 O 的 PDOS 可以看到在 -5.42 eV 处有一个非常局域的峰(图 5),这个峰主要来自于与 t_2 作用而成键的 O 2p 态.

3.4.2. $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($x=0.5$) 的态密度分析

为了探讨 Cd 的介入对 ZnO 电子结构的影响,我们以 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}O$ 为例对其 TDOS 及 PDOS 作了较细致的分析.如图 6 所示,价带部分 -7.85—-5.77 eV 的峰 B 主要来自于 O 2p 和 Cd 4d 轨道共同作用的成键态及 Cd 4d 非键态;而 -5.76—-3.86 eV 的 C 峰则主要是由 O 2p 与 Zn 3d 轨道作用的成键态及 Zn 3d 非键态贡献的.反映在 PDOS 中, O 2p 态的 B_2 峰 (-7.85—-5.89 eV) 和 Cd 4d 态的 B_1 峰 (-7.85—-5.63 eV) 对应, O 2p 态的 C_2 峰 (-5.75—-4.20 eV) 与 Zn 3d 态的 C_1 峰 (-5.93—-3.74 eV) 对应. VBM 则仍然是 O 2p 态.导带部分主要由 Zn 4s4p, Cd 5s5p 和 O 2p 态构成,其中 CBM 是 Zn 4s 态.

图 6 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}O$ 的 TDOS 及 Cd, Zn, O 的 PDOS

3.4.3. Cd 掺杂 ZnO 所致禁带宽度变窄的微观机理

为了探讨 Cd 掺杂 ZnO 导致禁带宽度变窄的微观机理,我们对 $Cd_xZn_{1-x}O$ 的电子结构随 Cd 掺杂量 x 的变化规律作了进一步的计算和分析.由于 CASTEP 计算给出的 VBM 值不能代表体系相对真空能级的位置,根据文献[11]的报道,我们也同样采用 DMol³ 软件包^[28]对 CASTEP 优化计算得到的结构,使用相同的 k 点数,选择 DNP 基组进行全电子^[29,30]计算来确定 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的 VBM 值.计算结果如下: $x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$ 时,最高占据分子轨道相对真空能级的能量分别为 -5.990, -5.980, -5.903, -5.855, -5.835 eV.该结果与文献[11]报道的变化规律相同.

若我们以纯 ZnO 的 VBM 为能量参照零点,就可通过对上述赝势计算得出的电子结构进行比较,研究体系禁带宽度的变化.图 7 中给出了 $x=0, 0.125, 0.25, 0.5$ 时合金的 PDOS 及 TDOS.从图 7 可以看出, VBM 的位置由 p 态决定, CBM 的位置始终由 s 态决定.随着 Cd 含量 x 的增加, VBM 有所上升而 CBM 逐渐下降, E_g 值变小,价带比未掺 Cd 前扩展宽度增大, s, p 和 d 态电子遍及整个价带.

为进一步探究 VBM 上升的原因,我们对掺杂量 $x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$ 的 $Cd_xZn_{1-x}O$ 体系的 Zn 3d, Cd 4d 和 O 2p 态电子在价带的分布情况进行了研究,结果如图 8 所示.从图 8 可以看出,掺 Cd 后 Zn 和 Cd 的 d 态都扩展到价带的高能端; Cd 4d 态的主峰在能级低于 Zn 3d 态主峰处,且具有很强的局域性.在掺 Cd 的合金中,虽然 Cd 也可近似看作四面体配位,但由于 Zn 的电负性 $X_p(1.65)$ 小于 Cd 的电负性 $X_p(1.69)$, 在 O 原子和这两种活泼性

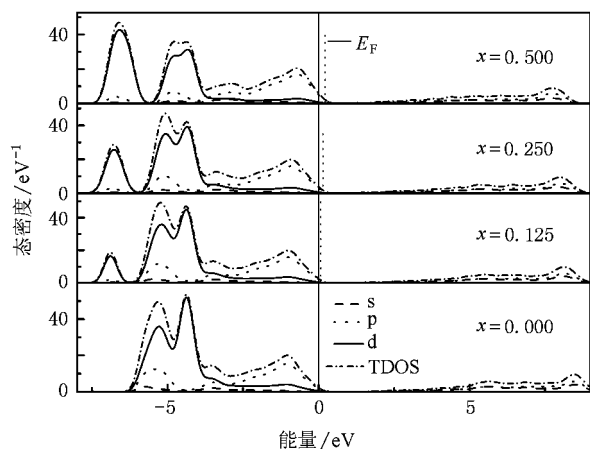


图7 当 $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$ 时体系的 PDOS 及 TDOS 纯 ZnO 的 VBM 为能量零点, E_F 为费米能级

不同的金属原子作用时, O 更易与 Zn 发生作用; O—Cd 键中最短的键键长为 0.2177 nm, 大于掺杂前 O—Zn 的键长. 这些因素使得 Cd 离子与 O 离子的作用非常弱. 同时 Cd 4d 与 O 2p 电子能级相差较大, 因此在以 Cd 为中心的近似四面体内 p-d 轨道作用的态数减少, 且 e_t2 能级分裂很小, 难以分辨. 根据文献 [31] 中 (5) 式的推导可知 p-d 的排斥能 ΔE_{pd} 与 V_{pd} 成正比, 与两轨道的能级差成反比. 而 $V_{pd} = r_d^{3/2} / d^{7/2}$, 其中 r_d 和 d 分别是阳离子 d 轨道半径和平均键长. 由于相对论效应和 Cd 5s 轨道较大的钻穿效应使得 Cd 4d 轨道膨胀而导致 V_{pd} 增大, 结果 p-d 的排斥能增大, 共同参与作用的 pd 反键轨道向高能端移动. 同时发现随着掺杂量 x 的增大, Zn 3d 中由 t_2 决定的成键态逐渐向高能端移动, 与之作用的 O 2p 态的峰位也逐渐上移 (图 8 (b)), 它们共同作用形成的反键态也向高能端移动. 这是由于在以 O 为中心的四面体内, 随着 Cd 掺杂量的逐渐增大, O—Zn 键方向的 O 负离子势逐渐增强, 使 t_2 轨道能级逐渐升高, 原来 O 2p 轨道中能态越来越高的电子与 t_2 作用, 同时也看到 e (非键态) 的主峰位置几乎没有变化. 由此可知, 掺 Cd 后 VBM 的上升是由于 O—Cd 键上 ΔE_{pd} 的排斥作用增强和 Zn 3d 中 t_2 能级升高所致.

由以上的计算结果可知, 带隙的减小绝大部分是由 CBM 下移引起的, 通过比较不同掺杂量下 Cd 5s 和 Zn 4s 态在导带的分布情况, 发现 ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) CBM 始终是由 Zn 4s 态决定 (图 9), 且随着掺杂浓度的增大, Zn 和 Cd 的 s 态都向低能端移动.

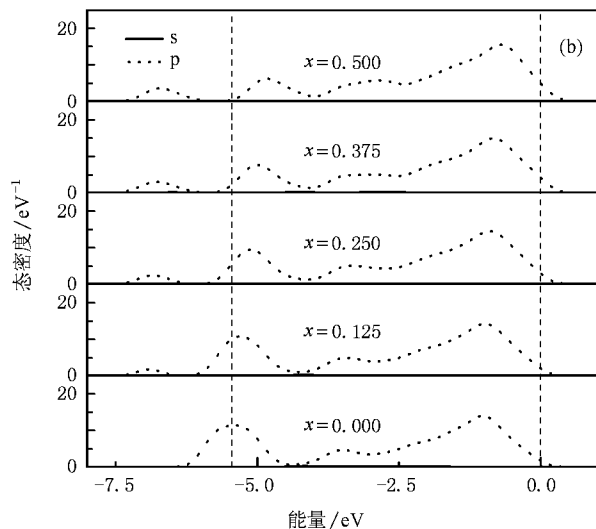
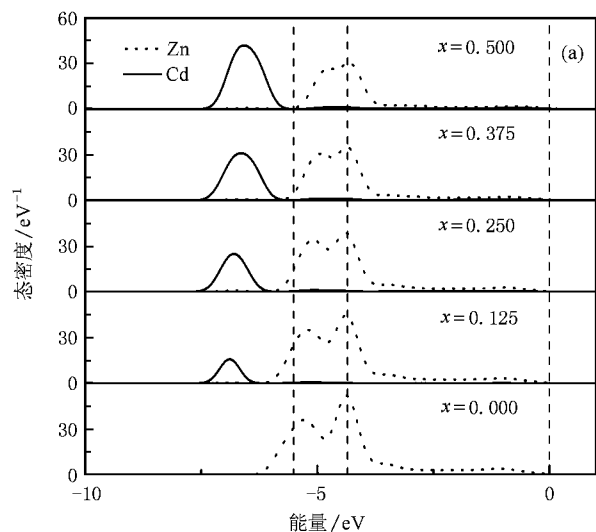


图8 当 $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$ 时 $Cd_xZn_{1-x}O$ 体系 Zn 3d, Cd 4d 和 O 2s2p 的 PDOS (a) Zn 3d 和 Cd 4d (b) O 2s2p

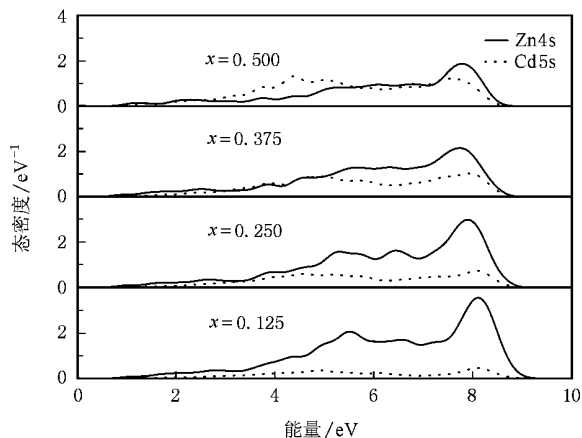


图9 当 $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$ 时 $Cd_xZn_{1-x}O$ 体系 Zn 4s 和 Cd 5s 态在导带的 PDOS 以纯 ZnO 的 VBM 为能量零点

Mulliken 电荷分布分析可以为合金电荷变化分析提供进一步的依据. 为进一步说明掺杂改变带隙的微观机理, 表 5 给出了在不同掺杂量 ($x = 0.125, 0.25, 0.375$) 下 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的 Mulliken 电荷分布分析. 通过对比可以看出, 随着掺杂量 x 的增大, 平均每个 O 的净电荷数和 O 2p 态占有的电子数逐渐减少, 说明有越来越多的 O 2p 态参与共价键作用; Zn 的净电荷和 Zn 4s 态的电子转移量增多, Zn 4p 态的

占据电子数也稍有变化; Cd 5s5p 态的占据电子数有增大的趋势, Cd 净电荷转移数有逐渐减小的倾向. 通过以上数据的分析可知, 掺 Cd 后由于 Cd 与 O 间的作用相对较弱而导致 Zn 与 O 间的作用增强. 这就会使原来 Zn 4s 轨道中相对较低能态的电子参与作用, 形成能级相对较低的决定导带的反键态, 因此 CBM 下移. 随着 Cd 掺杂量的逐渐增加, 会使能级越来越低的态参与成键, 结果使得 CBM 逐渐下移.

表 5 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) Mulliken 电荷分布分析

x	O 2p	O 的净电荷	Zn 4s	Zn 4p	Zn 的净电荷	Cd 5s	Cd 5p	Cd 的净电荷
0.000	4.970	-0.820	0.490	0.720	0.820			
0.125	4.964	-0.820	0.490	0.717	0.820	0.540	0.660	0.830
0.250	4.960	-0.818	0.480	0.717	0.827	0.550	0.680	0.800
0.375	4.950	-0.817	0.476	0.718	0.828	0.550	0.690	0.790

理论计算还发现, 随着 Cd 掺杂量 x 的增大, 合金的总能量逐渐升高而结合能逐渐降低(表 6), 这是 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金微观电子结构变化的另一反映. 根据理论计算结果, 一般情况下对于纤锌矿 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的 E_g 、分子平均结合能 E_b 与体系

总能量 E_t 成正比递减关系(图 10).

表 6 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$) 合金的 E_b 和 E_t

x	0.000	0.125	0.250	0.375	0.500
E_b/eV	7.613	7.475	7.362	7.234	7.159
E_t/eV	-17261	-16830	-16398	-15968	-15537

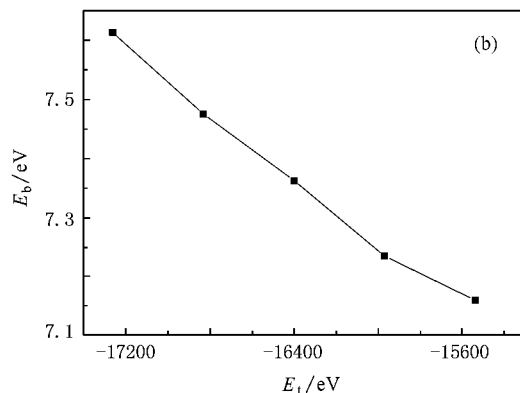
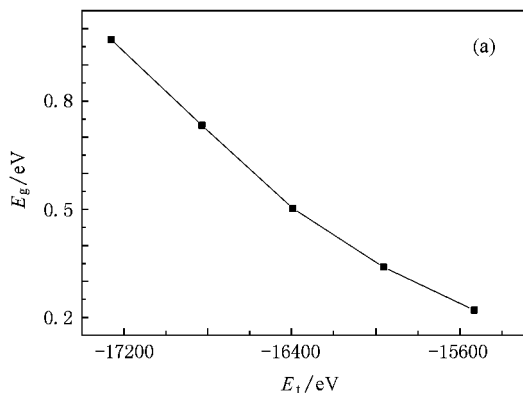


图 10 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 体系的能隙 E_g 和分子平均结合能 E_b 与体系总能量 E_t 的关系 (a) E_g 与 E_t 的关系 (b) E_b 与 E_t 的关系

4. 结 论

本文采用 DFT GGA 的 USP 能带计算方法, 对纤锌矿 ZnO 及 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的电子结构进行了研究. 计算结果表明, 随着 Cd 掺杂量的增大, 合金的晶格常数逐渐增大, 禁带宽度逐渐变窄. 通过对掺杂前后体系的能带结构和电子态密度的比较, 并借助

差分电荷密度分布及 Mulliken 集居数分析得出, 掺 Cd 后与 Cd 近邻的 O 对 Zn 3d 中 t_2 作用增大, 使 t_2 能级升高和 O 与 Cd 间 p-d 排斥效应增大, 而导致与 O 2p 共同作用的反键态升高, 进而使 VBM 上升. 同时, Cd 的掺入导致 O 与 Zn 间作用增强, 使得 Zn 4s 轨道中低能态电子参与作用, 决定 CBM 的反键 Zn 4s 态能级降低. VBM 的上升和 CBM 的下降导致禁带宽度变窄, 带边发射峰出现红移现象.

- [1] Ohtomo A , Kawasaki M , Koida T , Masubuchi K , Koinuma H , Sakurai Y , Yoshida Y , Yasuda T , Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
- [2] Tanaka H , Fujita S , Fujita S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 192911
- [3] Ryu Y R , Lee T S , Lubguban J A , Corman A B , White H W , Leem J H , Han M S , Park Y S , Youn C J , Kim W J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052103
- [4] Ohtomo A , Tamura K , Kawasaki M , Makino T , Segawa Y , Tang Z K , Wong G K L , Matsumoto Y , Koinuma H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2204
- [5] Ma D W , Huang J Y , Ye Z Z , Wang L , Zhao B H 2004 *Opt. Mater.* **25** 367
- [6] Zhou S M , Zhang X H , Meng X M , Wu S K , Lee S T 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 340
- [7] Vigil O , Cruz F , Santana G , Vaillant L , Acevedo A M , Puente G C 2000 *Appl. Surf. Sci.* **161** 27
- [8] Ye Z Z , Ma D W , He J H , Huang J Y , Zhao B H , Luo X D , Xu Z Y 2003 *J. Cryst. Growth* **256** 78
- [9] Jin X L , Lou S Y , Kong D G , Li Y C , Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联、娄世云、孔德国、李蕴才、杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [10] Ding S F , Fan G H , Li S T , Chen K , Xiao B 2007 *Physica B* **394** 127
- [11] Tang X , Lü H F , Ma C Y , Zhao J J , Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1066 (in Chinese) [唐 鑫、吕海峰、马春雨、赵纪军、张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1066]
- [12] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [13] Kresse G , Hafner J 1994 *J. Phys. : Condens. Matter* **6** 8245
- [14] Huang H , Gilmer G H , Rubia T D 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
- [15] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1833
- [16] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [17] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J , Fiolhairs C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [18] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A , Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [19] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Pack J D , Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [21] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [22] Xu Y N , Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335
- [23] Vispute R D , Talyansky V , Choopun S , Sharma R P , Venkatesan T , He M , Tang X , Halpern J B , Spencer M G , Li Y X , Salamanca-Riba L G , Liaodios A A , Jones K A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 348
- [24] Decremps F , Datchi F , Saitta A M , Polian A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [25] Jaffe J E , Snyder J A , Lin Z J , Hess A C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [26] Zhang K L 2005 *Solid State Inorganic Chemistry* (Wuhan : Wuhan University Press) p79 (in Chinese) [张克立 2005 固体无机化学 (武汉 : 武汉大学出版社) 第 79 页]
- [27] Figgis B N 1966 *Introduction to Ligand Fields* (New York : Interscience) p74
- [28] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [29] Koelling D D , Harmon B N 1977 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **10** 3107
- [30] Douglas M , Kroll N M 1974 *Acta Phys.* **82** 89
- [31] Wei S H , Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8958

First-principle calculation of electronic structure of the wurtzite $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ^{*}

Zhao Dong-Qiu Diao Xian-Feng Wang Gui-Li Qiu Guo-Li Huang Xiao-Wei Li Yun-Cai[†]

(*Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education , Henan University , Kaifeng 475001 , China*)

(Received 20 April 2008 ; revised manuscript received 6 August 2008)

Abstract

The electronic structures of pure and Cd-doped wurtzite ZnO have been investigated by using first-principle ultrasoft pseudopotential approach of the plane wave. The calculation indicates that the band gap of ZnO is reduced by Cd doping. With increasing Cd-doping concentration , the lower energy states of Zn 4s orbital can take part in hybridization , so that the conduction band of minimum determined by the antibonding Zn 4s states can shift to the lower energy , and the energy of antibonding pd states which control the valence band of maximum becomes higher.

Keywords : density function theory , ultrasoft pseudopotential method , Cd-doped ZnO

PACC : 7115M , 7115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20371015 , 90306010).

[†] Corresponding author. E-mail : liyuncai@henu.edu.cn