

稀土元素 (Y, La) 掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质*

吴玉喜^{1)†} 胡智向¹⁾ 顾书林²⁾ 渠立成¹⁾ 李腾³⁾ 张昊¹⁾

1) (中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221116)

2) (南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

3) (徐州空军学院航空弹药系, 徐州 221000)

(2010年1月21日收到; 2010年5月10日收到修改稿)

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, 计算了未掺杂 ZnO 和稀土 (Y, La) 掺杂 ZnO 体系的空间结构、能带、电子态密度与光学性质. 结果表明, 掺杂后体系的形成能减小, 稳定性变强, 带隙展宽, 费米能级进入导带中, 体系呈金属性, 载流子发生简并, 形成简并半导体. 定性分析了掺杂后光学性质的变化.

关键词: 氧化锌, 掺杂, 第一性原理

PACS: 71.15.-m, 71.55.Gs, 71.20.-b

1. 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种新型的直接带隙的宽禁带 (室温下为 3.37 eV) 氧化物半导体材料. 自 1996 年第 23 届半导体物理国际会议上关于 ZnO 室温光抽运紫外受激辐射现象及随后关于这种效应在更高温下仍能够出现报道后^[1,2], 初步揭示了 ZnO 激子发光机理下的优异发光特性及其在紫外光电子学领域的应用潜力, 这种材料重新引起了人们的重视并迅速成为继 GaN 之后新的短波长半导体材料的研究热点.

ZnO 在常温常压下的稳定相为六方纤锌矿结构. 通常情况下, 未掺杂的 ZnO 由于锌填隙 (Zn_i) 和氧空位 (V_o) 等缺陷, 而呈现 n 型的导电性, 但其光学和电子特性在高温下很不稳定^[3]. 然而通过掺入少量合适的某些元素可以获得具有非常稳定的电学和光学特性的 ZnO 薄膜材料^[4]. 近年来, 掺杂 ZnO 已成为研究该半导体材料的首选^[5], 而稀土金属由于具有独特的最外层电子结构, 目前已逐渐成为 ZnO 掺杂体系研究的重点. 例如 Bhushan 等^[6] 制备了稀土元素 (Dy, Yb, Nd, Pr, Gd, La, Sm, Er) 掺杂

的 ZnO 薄膜, 发现由于稀土离子的注入, ZnO 薄膜的光致发光和电致发光光谱的峰值均发生了不同的移位, 其强度也发生了改变; Minami 等^[7] 利用实验方法研究了稀土元素 (Sc, Y) 掺杂 ZnO, 发现其为施主掺杂, 掺杂后电阻率显著减小, 导电性增强; Chen 等^[8] 利用溶胶-凝胶法制备了不同掺杂浓度 (0, 1%, 3%, 5%, 10%) La 掺杂的 ZnO 薄膜, 发现随着掺杂浓度增大, ZnO 结晶力度显著减小, 但晶体的六方纤锌矿结构并不会改变, 且掺杂后晶体禁带宽度变大, 在可见光范围内具有更高的透射性; Kaur 等^[9] 也通过实验方法研究了 Y 掺杂 ZnO 的电子和光学特性.

第一性原理赝势计算方法已经广泛应用于材料的结构设计与性能计算中. 例如靳锡联等^[10] 研究了 Mg 掺杂 ZnO 导致禁带宽度增大的现象; 沈益斌等^[11] 计算了过度金属掺杂对 ZnO 性能的影响; 丁迎春等^[12] 利用第一性原理计算了稀土元素 (Y, La) 掺杂 γ - Si_3N_4 的电子结构和光学性质; 徐新发等^[13] 也利用第一性原理计算软件 VASP 研究了 Y 掺杂 $SrTiO_3$ 的电学性能等. 本文采用第一性原理赝势方法, 选择用稀土元素 (Y, La) 来对 ZnO 晶体进行掺杂计算, 并对其微观机理进行了细致的分析, 以期

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 60990312), 中国矿业大学科研基金 (批准号: OK4523) 资助的课题.

† E-mail: wuyuxi6066@sina.com

能为实验工作提供相应的理论参考.

2. 计算模型和方法

2.1. 计算模型

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 所属空间群为 $P6_3/mc$, 对称性为 C_{6v}^4 , 晶格常数实验值 $a = b = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其 c/a 为 1.602, 比理想六角柱密堆积结构的 1.633 稍小. C 轴方向的 Zn—O 键长为 0.1993 nm, 其他方向为 0.1973 nm, 其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成. Zn 原子位于 4 个相邻 O 原子形成的四面体间隙中, 即形成 Zn—O₄ 四面体, O 原子的排列情况与 Zn 相似.

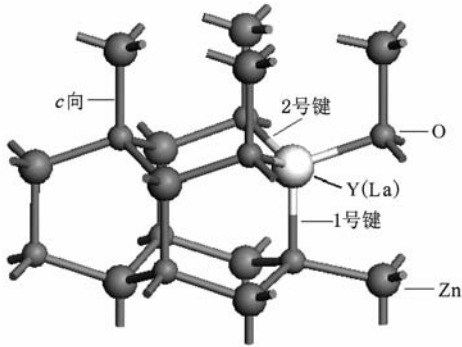


图1 稀土 Y(La) 掺杂 ZnO 超晶胞结构

本文中 ZnO 晶体的超原胞共包括 16 个原子, 是在 ZnO 原胞的 a, b 基矢方向上分别扩展一个单位得到 $(2 \times 2 \times 1)$ 的超原胞. 稀土元素 (Y, La) 掺杂就是在原始超晶胞中用一个 Y 或 La 原子替代一个 Zn 原子, 掺杂浓度均为 12.5%, 结构如图 1 所示.

2.2. 计算方法

文中所有计算工作都是在 Material Studio 4.1 软件包中的 Castep 总能计算程序下完成的. Castep 是一个基于密度泛函理论结合平面波赝势方法的从头量子力学计算程序. 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由广义梯度近似 (GGA) 进行校正, 它是目前材料计算机模拟中最先进、最重要的理论模拟方法

之一.

计算用的晶格常数均为实验值: 取平面波截断能 E_{cut} 为 380 eV, 迭代过程中的自洽收敛精度为 2×10^{-5} eV/atom, 作用在每个原子上的力不大于 0.05 eV/nm, 晶体应力不大于 0.1 GPa, 采用 $4 \times 4 \times 5$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 K 点对全 Brillouin 区求和, 快速傅里叶变换 (FFT) 网格取 $(40 \times 40 \times 50)$, 能量计算都在倒易空间中进行. 参与计算的价态电子为 O-2s²2p⁴, Zn-3d¹⁰4s², Y-4s²4p⁶4d¹5s², La-5s²5p⁶5d¹6s².

3. 结果与分析

3.1. 结构的稳定性与布居分析

为了确定掺杂对结构稳定性的影响, 首先对未掺杂和 Y, La 掺杂的 ZnO 进行结构优化, 得到不同体系下的晶体参数, 计算结果列于表 1 中. 同时还分别计算了 Y, La 替位 Zn 的掺杂形成能, 计算方法如下所示^[14]:

$$E_f(Y(\text{La}) \rightarrow \text{Zn}) = E(Y(\text{La}) \rightarrow \text{Zn}) - E(\text{ZnO}) + \mu_{\text{Zn}} - \mu_{(Y(\text{La}))}, \quad (1)$$

式中 $E(\text{ZnO})$, $E(Y(\text{La}) \rightarrow \text{Zn})$ 分别为未掺杂 ZnO 和 Y, La 替位掺杂 Zn 后体系的总能. μ_{Zn} 和 $\mu_{(Y(\text{La}))}$ 分别为 Zn, Y, La 原子的化学势, 即计算体结构 Zn ($P6_3/mmc$), Y ($P6_3/mmc$), La ($FM - 3M$) 中放入一个原子的能量.

由表 1 可以看到, 优化所得未掺杂 ZnO 晶格常数 $a = 0.328$ nm, $c = 0.5316$ nm, 稍大于实验值. 由于 Y³⁺ 离子半径 (0.089 nm) 和 La³⁺ 离子半径 (0.106 nm) 均比 Zn²⁺ 离子半径 (0.074 nm) 大, 所以 Y(La) 替位 Zn 掺杂 ZnO 后晶体的晶格常数增大, 键长变长. La 的离子半径比 Y 的离子半径大, 掺 La 的晶格常数比掺 Y 的晶格常数变化更大. 掺入稀土元素 (Y, La) 后体系的形成能明显减小, Y 替位 Zn 的掺杂形成能为 -3.2079 eV, La 替位掺杂的形成能为 -1.9285 eV. 掺杂形成能越小, 形成的结构越稳定, 这表明 Y(La) 替位 Zn 掺杂后能够形成稳定的结构, 且 La 掺杂的结构较 Y 的更为稳定. 这与后文能带、态密度中施主能级、受主能级向低能方向移动表现出来的系统总能降低相一致.

表1 几何优化后的晶胞参数

| | 未掺杂 ZnO | | 掺一个 Y | | 掺一个 La | |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| 2a/nm | 0.6561 | 0.6730 | 0.6730 | 0.6849 | | |
| c/nm | 0.5316 | 0.5392 | 0.5392 | 0.5405 | | |
| V/nm ³ | 0.1982 | 0.2117 | 0.2117 | 0.2193 | | |
| 系统总能/10 ⁴ eV | -1.7179 | -1.6525 | -1.6525 | -1.6333 | | |
| 掺杂形成能/eV | — | -3.2079 | -3.2079 | -1.9285 | | |
| | 1号 | 2号 | 1号 | 2号 | 1号 | 2号 |
| 键长/nm | 0.2008 | 0.2002 | 0.2193 | 0.2148 | 0.2440 | 0.2302 |
| 布居值 | 0.41 | 0.39 | 0.37 | 0.47 | 0.28 | 0.29 |

对于布居值而言,掺杂后体系内键的布居值发生明显变化:对于1号键,未掺杂时为0.41,与Sun等^[15]的计算结果一致.Y,La替代Zn后,键长变长,其布居值分别减小为0.37和0.28;对于2号键,未掺杂布居值为0.39,Y替代掺杂后布居值增大为0.47,La替换掺杂后布居值减小为0.29.我们知道,键的布居值能够判断各种价键的离子性和共价性,高的布居值说明此键是共价键,而较低的布居值说明它是离子相互作用.在ZnO中,Zn—O键具有很强的离子性.掺杂后1号键布居值变小,表明平行C轴方向Y(La)—O键具有更强的离子性;在非平行C轴方向(2号键),掺Y后布居值增大,表明Y—O键的离子性强度相对较弱,掺La后布居值减小,离子性更强.掺杂过程中其他Zn,O原子虽然没有与掺杂原子直接相连,但计算结果显示体系中其他Zn—O键的布居值都普遍减小,显示出掺杂后整个晶体将比未掺杂具有更强的离子性.

3.2. 能带结构分析

通过计算,我们得到了不同体系的能带结构.通常我们感兴趣的是费米能级附近的能带结构由于掺杂引起的变化,为了清楚起见,能带图中均只绘出了位于-7—9 eV部分.图2(a)是理想ZnO的能带结构,可以看到费米能级在价带顶(所有的图都是以费米能级作为坐标的能量零点),且它的价带顶,导带底都在G点,说明它是直接带隙.同时可以得到理想ZnO能隙带宽为0.73 eV,与杨登银等^[16]的计算结果一致,比文献[11,17]报道的0.9 eV略低,但均远低于实验值3.37 eV,这是因为密度泛函理论是一个基态理论,它对于多粒子体系的激发态一般只有实验值的20%—30%^[15,16]左右,但这并不影响对计算结果的定性分析.

比较图2中不同体系的能带图,Y,La替位Zn

掺杂ZnO后,晶体的价带与导带数明显增多、变密,价带顶能级明显展宽,局域性减弱,且掺杂后禁带中引入了新的缺陷能级.掺杂前,费米能级处于价带顶;掺杂后,费米能级进入了导带,这一方面说明杂质掺杂水平很高(与掺杂浓度12.5%相对应),另一方面说明导带底附近的量子态基本已被电子所占据,发生载流子的简并化,形成简并半导体^[18].这表明稀土元素Y,La替位Zn掺杂改变了ZnO晶体的导电特性,使它表现出金属特性,导电性能增强.也表明Y,La替位Zn掺杂是一种电子(施主)掺杂,掺杂后ZnO导带附近有额外的载流子——电子形成施主缺陷.因此,可以认为Y,La是低阻ZnO材料的合适掺杂元素.由于简并半导体的性质与非简并半导体的性质是很不相同的^[19-21],这为充分开发利用ZnO半导体材料提供一个方向.

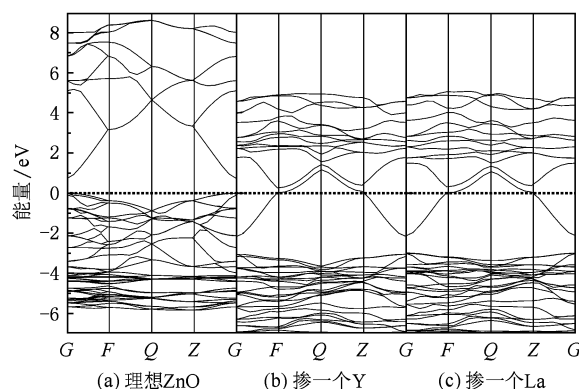


图2 理想ZnO和掺Y,掺La能带结构

图2中纯净ZnO的带隙宽度为0.731 eV,掺Y后的带隙宽为0.884 eV,掺La的禁带宽度为0.869 eV,可见稀土元素Y,La替位掺杂ZnO后晶体能隙值增大,与实验^[7,22]上Y,La掺杂ZnO带隙的变化趋势一致.

3.3. 电子态密度分析

图3,图4分别给出了计算的ZnO超晶胞和Y掺杂ZnO,La掺杂ZnO超晶胞的电子态密度.

ZnO^[23]总态密度(DOS),Zn和O的分波态密度(PDOS)如图3所示.位于-4—0 eV的上价带的峰主要来自O的2p轨道电子,而Zn的3d轨道电子主要形成-6.0—-4.0 eV的下价带区,而位于-17—-16eV之间电子是O的2s电子,与其他区域电子间的相互作用较弱.导带部分则主要由Zn4s态贡献的.

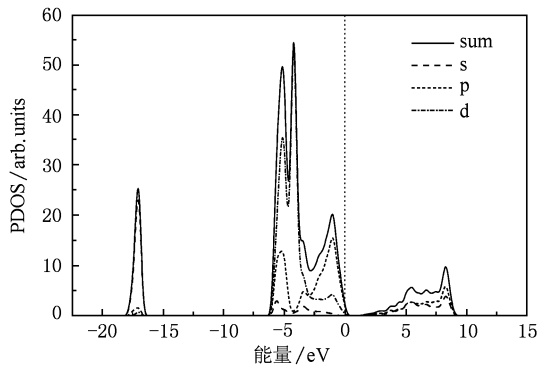


图3 理想 ZnO 的分波态密度

由图4可看出,掺Y、掺La的总分波态密度只占总态密度很小的一部分,未掺杂和掺杂结构中Zn、O的分波态密度对总态密度的贡献是一样的.掺Y时,位于-43 eV和-24 eV附近的两个价带分别由Y4s轨道和4p轨道态密度提供,这两个价带部分由于与其他价带之间的相互作用较弱,且距离价带顶较远,对晶体的整体性能影响很小;Y的4d轨道

的态密度对价带影响很小,它的大部分都贡献给了导带.Y的5s轨道电子态密度只对价带顶附近的价带部分有很小的贡献,对导带贡献非常小,可以忽略不计.

掺La时,-33 eV附近的价带是由La的5s轨道态密度提供的,La的5p态主要贡献给了位于-17 eV附近的价带部分.同样,这两个由掺杂原子引入的新价带与其他价带之间的相互作用很弱,对材料的性能影响很小.La的5d轨道态密度对价带只有很小的影响,对导带有较大的贡献.La的6s轨道电子态密度对价带与导带都只有很小的贡献,可以忽略不计.

通过以上态密度分析,稀土原子Y、La替位Zn掺杂ZnO后价带数增多,且峰值稍有减小.掺杂原子的价电子虽对总的态密度影响较小,但均起到了不同的作用.掺杂前,纯净的ZnO的费米能级位于价带顶;掺杂后,电子态发生简并,费米能级进入到导带,体系表现金属性.掺Y时费米能级处的电子态密度值约为1.01电子数/eV,与导带底相差约

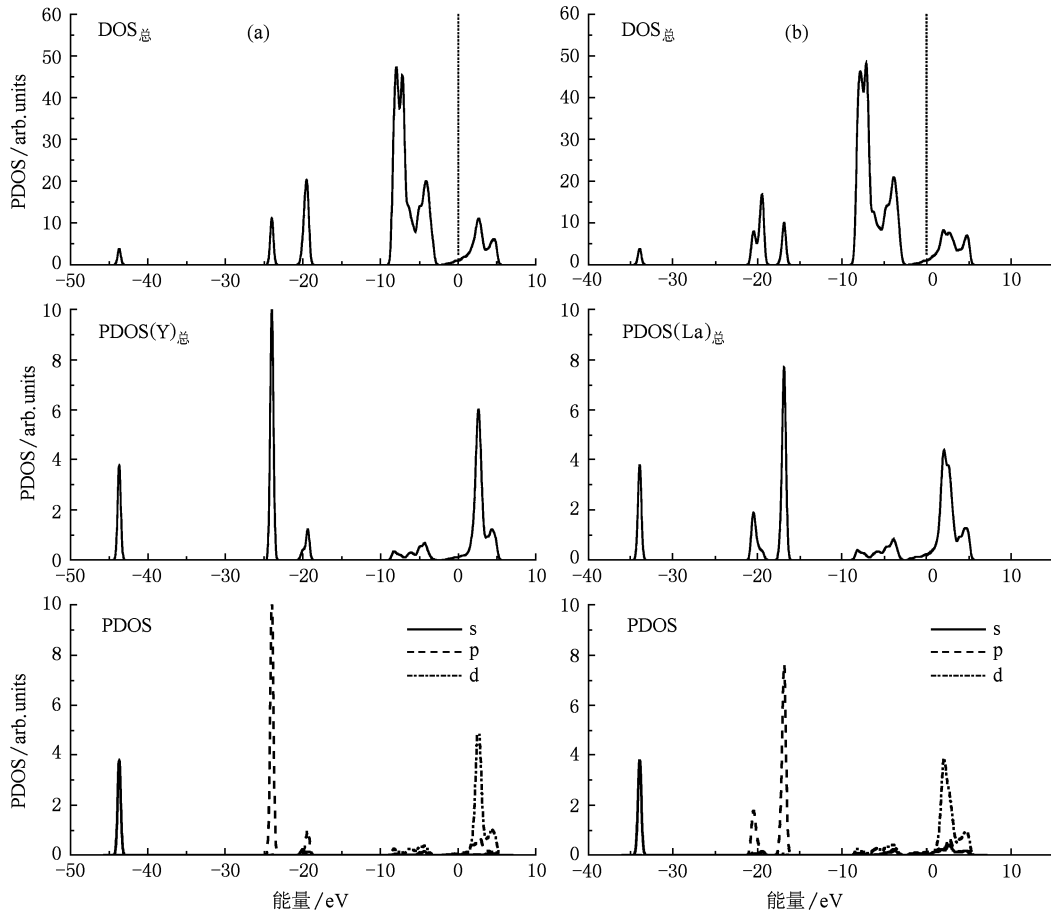


图4 掺Y,掺La总态密度及掺杂原子的分波态密度 (a)掺一个钇的能量(eV);(b)掺一个镧的能量(eV)

1.34 eV, 掺 La 时费米能级处的电子态密度值约为 1.06 电子数/eV, 与导带底相差约 1.45 eV. 表明 Y, La 掺杂 ZnO 后晶体表现出金属性, 且掺 La 比掺 Y 表现出的更强金属性, 导电性能更强.

3.4. 光学性质

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$, 根据直接跃迁概率定义和克拉末和克朗尼希格 (Kramers-Kronig) 色散关系可以推导出介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 的实部 $\varepsilon_1(\omega)$, 折射率 $n(\omega)$ 和消光系数 $k(\omega)$, 吸收系数 $\alpha(\omega)$, 反射系数 $R(\omega)$ 等, 具体推导过程不再详细叙述^[24], 只给出与本文有关的结果:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{c,v}(k)|^2 \times \delta(E_c^k - E_v^k - \hbar\omega) d^3k, \quad (2)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

$$n(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{2} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (4)$$

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{2} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (5)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (6)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (7)$$

式中下标 c, v 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, k 为倒格矢, $|M_{c,v}(k)|^2$ 为动量矩阵元, C 为常数, ω 为角频率, E_c^k 和 E_v^k 为导带和价带的本征能级, 以上式子是分析晶体能带结构和光学性质的主要理论基础, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理.

图 5、图 6 分别为计算得到的 ZnO 和掺 Y, 掺 La 的吸收系数和介电函数与能量的关系. 未掺杂的 ZnO 光吸收边约为 0.73 eV, 对应于计算的带隙, 即价带顶电子跃迁到导带底的能量. Y, La 替位 Zn 掺杂后光吸收边向高能方向移动, 出现蓝移现象, 这主要是由于高浓度载流子使费米能级移入导带而产生所谓 Burstein-Moss 效应^[24], 与实验上所得结

果^[25]一致. 未掺杂 ZnO 只在 10.59 eV 处有一个吸收峰, 掺 Y, 掺 La 的吸收系数峰值将减小, 主峰向低能方向移动, 且在主峰的左边出现 1 个峰, 右边出现 2 个峰, 其中主峰左边出现的 1 个位置和大小几乎相同的峰, 是由掺杂 Y, La 的 d—d 轨道跃迁形成的, 说明 Y, La 的 d—d 轨道电子的跃迁作用是相同的^[12]. 掺 Y 时, 主峰右边约 22.04 和 26.79 eV 处的两个新峰是由 Y 原子 4p⁶ 电子跃迁到导带底形成的. 掺 La 时, 在 19.37 和 21.45 eV 处的两个新峰由 La 原子 5p⁶ 电子跃迁到导带底形成.

从图 6 可以看到, Y, La 替位 Zn 掺杂后, 体系的介电函数与能量的关系发生了极大的变化, 且 Y, La 掺杂后的变化趋势相似, 表明 Y 与 La 替位 Zn 掺杂后在体系中发挥着相似的作用. 同时从实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 中可以看出, ZnO 的静态介电常数 $\varepsilon(0)$ 为 4.22, 掺 Y 后 $\varepsilon(0)$ 减小为 3.85, 掺 La 后 $\varepsilon(0)$ 增大至 4.71, 掺杂后物质的静态介电常数 $\varepsilon(0)$ 发生了明显的变化, 这对于一定的光学元件有潜在的应用前景.

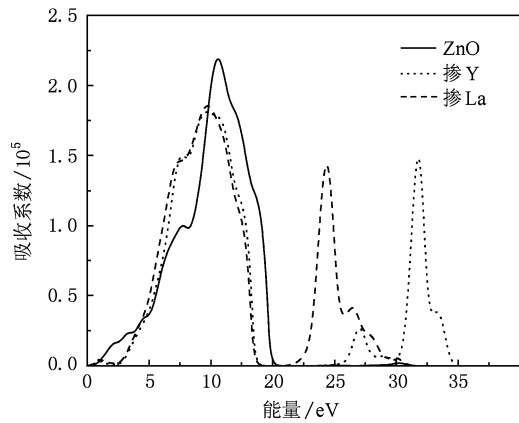


图 5 ZnO 和掺 Y, 掺 La 的吸收系数

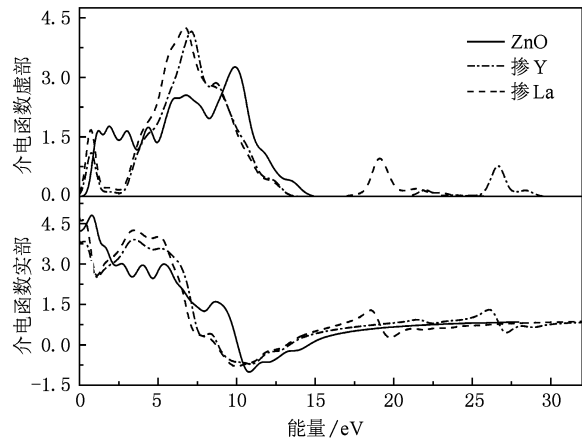


图 6 ZnO 和掺 Y, 掺 La 的介电函数

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论下的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了未掺杂和掺杂稀土元素钇(Y), 镧(La)的 ZnO 中 O—Y(La) 键的键长和布居值、空间结构、能带结构、态密度和光学特性. 掺杂后体系的晶格常数增大, 布居值减小, 系统形成能降低, 体系稳定性增强. 电子结构计算结果表

明, Y(La) 替位 Zn 掺杂 ZnO 后都在导带底引入了施主能级, 是一种有效的施主掺杂; 掺杂后的带隙增大, 费米能级进入导带中, 费米能级处有电子占据, 晶体呈金属性, 导电性能变强. 可以通过对 ZnO 掺杂及调整掺杂比例来得到不同的导电特性. 掺杂后体系光学特性发生明显的变化, 出现新的吸收峰, 这是由杂质离子的 d—d 轨道跃迁引起的; 静态介电常数的变化, 为开发新的介电材料和折射材料提供理论依据.

- [1] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, Kawasaki M, Segawa Y 1996 *23rd Int. Conf. On the physics of Semiconductor World Scientific*, Singapore, July 22—26, 1996, **2** p1453
- [2] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Shen M Y, Goto T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1038
- [3] Chang J F, Lin W C, Hon M H 2001 *Appl. Surface Sci.* **18** 183
- [4] Minami T, Sato H, Nanto H, Takata S 1985 *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** 781
- [5] Tang W, Cameron D C 1994 *Thin Solid Films.* **83** 238
- [6] Bhushan S, Pandey A N, Balakrishna R K 1979 *Journal of Luminescence* **20** 29
- [7] Minami T, Yamamoto T, Miyata T 2000 *Thin Solid Films* **366** 63
- [8] Chen J T, Wang J, Zhang F, Zhang G A, Wu Z G, Yan P X 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 3627
- [9] Kaur R, Singh A V, Mehra R M 2004 *Materials Science Poland* **22** 201
- [10] 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]
- [11] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [12] Ding Y C, Xiang A P, Xu M, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5996 (in Chinese) [丁迎春、向安平、徐明、祝文军 2007 物理学报 **56** 5996]
- [13] Xu X F, Shao X H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1908 (in Chinese) [徐新发、邵晓红 2009 物理学报 **58** 1908]
- [14] Zhang C, Wang C L, Li J C, Yang K, Zhang Y F, Wu Q Z 2008 *Materials Chemistry and Physics* **107** 215
- [15] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
- [16] Yang Y T, Wu J, Cai Y R, Ding R X, Song J X, Shi L C 2008 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **57** 7151 [杨银堂、武军、蔡玉荣、丁瑞雪、宋久旭、石立春 2008 物理学报 **57** 7151]
- [17] Kohan A F, Ceder G, Morgan D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
- [18] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *Physics of semiconductor* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p93 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 2008 半导体物理学(第七版)(北京:电子工业出版社)第93页]
- [19] Noll J L 1964 *Physics of Semiconductors* (New York: McGraw-Hill) p198
- [20] Conwell E 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **8** 234
- [21] Shockley W 1951 *Bell System Technical Journal* **30** 990
- [22] Yu Q J, Fu W Y, Yu C L, Yang H B, Wei R H, Sui Y M, Liu S K, Liu Z L, Li M H, Wang G R, Shao C L, Liu Y C, Zou G T 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5592
- [23] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳、曹全喜、李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [24] Shen X C 1992 *The Optical Properties of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p24—148 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光学性质(北京:科学出版社)第24—148页]
- [25] Lan W, Liu Y P, Zhang M, Wang B, Yan H, Wang Y Y 2007 *Materials Letters* **61** 2262

Electronic structure and optical properties of rare earth element (Y, La) doped in ZnO*

Wu Yu-Xi^{1)†} Hu Zhi-Xiang¹⁾ Gu Shu-Lin²⁾ Qu Li-Cheng¹⁾ Li Teng³⁾ Zhang Hao¹⁾

1) (Department of Physics, College of Sciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

2) (Department of Physics & National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

3) (Department of Aviation Ammunition, Xuzhou Air Force College, Xuzhou 221000, China)

(Received 21 January 2010; revised manuscript received 10 May 2010)

Abstract

The geometrical structures, band structures, density of states (DOS) and optical properties of undoped and doped rare earth elements (Y, La) in ZnO have been calculated from the first principles of plane wave ultra-soft pseudo-potential method based on density functional theory. After doping, the stability of structures are enhanced and the band gap becomes wider. When doped with Y (La), the Fermi energy of the system goes into the conduction band, the system shows metallicity and transforms into degenerate semiconductor. Furthermore, the change of optical properties after doping have been analyzed.

Keywords: ZnO, doping, first-principles

PACS: 71.15.-m, 71.55.Gs, 71.20.-b

* Projects supported by the Key Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60990312) and the Science Foundation of China University of Mining and Technology (Grant No. OK4523).

† E-mail: wuyuxi6066@sina.com