

# 掺 Cd 氧化锌的电子结构及相结构稳定性的 第一性原理研究\*

濮春英<sup>1)</sup> 唐鑫<sup>2)</sup> 吕海峰<sup>3)</sup> 张庆瑜<sup>1)†</sup>

1) (大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 160024)

2) (广西桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

3) (中国科学院计算机网络信息中心超级计算中心, 北京 100080)

(2010年5月20日收到; 2010年6月17日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论结合投影缀加平面波方法的 VASP 软件包, 在考虑所有掺杂原子构型的前提下, 对 Cd 掺杂 ZnO 合金的晶格常数、禁带宽度、电子态密度和形成焓进行了计算, 分析了 Cd 含量和掺杂原子构型对纤锌矿  $wz\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  合金的电子结构和结构稳定性的影响. 计算结果表明: 随着 Cd 含量的不断增加, 纤锌矿 ZnCdO 合金的平均晶格常数  $a, c$  均线性增加, 但  $c/a$  的比值不会发生显著的变化; 纤锌矿 ZnCdO 合金的能带宽度随着 Cd 含量增加而减小, 满足  $E_g(x) = 3.28 - 5.04x + 4.60x^2$ , 与实验结果相符合. 但是, 不同掺杂原子构型的禁带宽度之间存在比较明显的差异, 是 ZnCdO 合金 PL 光谱宽化的重要因素之一; Cd 掺杂导致纤锌矿 ZnCdO 合金的导带电子态密度分布整体向低能方向移动, 引起带隙宽度变小; Cd 的 5s 电子态是能带窄化的主要贡献; 纤锌矿、闪锌矿和熔岩矿三种相结构的 ZnCdO 合金形成焓对比分析发现: 当 CdO 掺杂比例在 0.25—0.75 的范围内时, 纤锌矿和闪锌矿 ZnCdO 存在共生的可能; 当 CdO 掺杂比例达到 0.75 时, ZnCdO 合金开始发生从纤锌矿结构到熔岩矿的结构相变.

**关键词:** 密度泛函理论, ZnCdO 合金, 电子结构, 形成焓

**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.20.-b

## 1. 引言

自从 1996 年第 23 届国际半导体物理年会上首次报道了 ZnO 薄膜的光抽运紫外激射之后<sup>[1]</sup>, ZnO 材料的制备与研究迅速得到重视, 并成为半导体光电领域研究的新热点<sup>[2-8]</sup>. 作为以光电器件为应用目的的 ZnO 材料研究, 通过选择掺杂元素及控制掺杂元素的浓度来调节 ZnO 的禁带宽度是人们普遍关注的重点之一<sup>[8-14]</sup>. 实验研究表明: Cd 的掺入能够有效减小 ZnO 的禁带宽度, 从而使 ZnCdO 合金在可见光波段光电器件中有潜在的应用.

从热力学稳定性上看, 尽管 ZnO 和 CdO 均是 II-VI 族化合物, 但常温常压下二者的热力学稳定相结构却有很大的差异, ZnO 是 4 最近邻配位的纤锌矿 (wz) 结构, 而 CdO 是 6 最近邻配位的熔岩矿 (rs) 结构, 从而导致 ZnCdO 合金随着 Cd 元素掺杂比例

的变化而可能出现结构相变. Tang 等人<sup>[10]</sup> 的第一性原理计算表明, 随着 Cd 原子掺杂浓度的增加,  $wz\text{-ZnCdO}$  合金的混合焓上升, 从而导致合金相结构的不稳定; Fan 等人<sup>[11]</sup> 的第一性原理分析发现, 当 CdO 的摩尔浓度达到 75% 左右时, ZnCdO 合金将发生纤锌矿向熔岩矿结构的转变, 这与 ZnCdO 合金薄膜在 CdO 的摩尔浓度达到 70% 左右发生纤锌矿向熔岩矿结构转变的实验事实基本是一致的.

然而, 除了纤锌矿和熔岩矿结构外, ZnO 还有一个闪锌矿 (zb) 结构的亚稳相, 其凝聚能与  $wz\text{-ZnO}$  非常接近. 尽管理论分析和等静压实验均表明纯 ZnO 不存在纤锌矿向闪锌矿结构的相变, 但在非热力学平衡的薄膜生长条件下, zb-ZnO 是有可能出现的<sup>[12]</sup>. 热力学平衡条件下, CdO 在  $wz\text{-ZnO}$  中的溶解度仅为 2at%. 因此, CdO 的掺入不仅可能导致 ZnCdO 合金的纤锌矿到熔岩矿的相变, 也可能促进  $zb\text{-ZnCdO}$  合金的形成. Gruber 等人<sup>[13]</sup> 和 Bertram 等人<sup>[14]</sup>

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10774018) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB616902) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

通过阴极射线荧光分析发现,当 CdO 掺杂比例达到 1.3 at. % 时, ZnCdO 合金薄膜将出现相分离现象<sup>[13,14]</sup>. Sun 等人通过仔细的结构分析和低温、室温荧光光谱(PL)测量发现,在 ZnCdO 合金薄膜中存在纤锌矿相和闪锌矿相共生的可能<sup>[12]</sup>.

本文通过基于密度泛函理论的第一性原理计算,在考虑掺杂构型的前提下,系统研究了 Cd 掺杂浓度及构型对  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的禁带宽度和电子结构的影响;通过对纤锌矿、闪锌矿和熔岩矿三种相结构的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的形成焓计算,分析了  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的结构稳定性.

## 2. 计算方法

### 2.1. 第一性原理计算

本文的第一性原理计算采用的是密度泛函理论<sup>[15]</sup>结合投影缀加平面波(projected augmented wave, PAW)<sup>[16-18]</sup>方法的 VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package)<sup>[19]</sup>软件包,电子与电子之间的交换关联势采用局域密度近似(local density approximation, LDA)<sup>[20,21]</sup>的泛函进行处理,平面波的截断能量为 650 eV.  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金计算采用  $2 \times 2 \times 1$  超原胞,共有 8 个金属阳离子,对应的 CdO 摩尔比例分别为 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875 和 1, 布里渊区求和采用  $3 \times 3 \times 5$  的 Monkhorst-Pack 型  $k$  点网格. 出于相同掺杂浓度的计算结果之间对比的考虑,闪锌矿和熔岩矿结构的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金计算采用  $2 \times 1 \times 1$  超原胞,对应 8 个金属阳离子,布里渊区求和采用的是  $4 \times 2 \times 2$  的  $k$  点网格. 当系统总能量变化稳定在  $1.0 \times 10^{-5}$  eV 内时,电子结构的自洽场(SCF)计算停止,并认为达到收敛. 进行原子结构弛豫时,当每个原子上的作用力小于 0.01 eV 时,弛豫过程结束. 在计算的过程中, O 原子的 2s 和 2p 电子、Zn 原子的 3d 和 4s 电子以及 Cd 原子的 4d 和 5s 电子被看作价电子处理.

为了评价所设置的计算参数的可靠性,我们对纤锌矿、闪锌矿和熔岩矿三种相结构的纯 ZnO 和 CdO 进行了计算,结构优化的晶格参数和结合能如表 1 所示,并与实验结果和他人的理论计算结果进行了比较. 从表 1 可以看出,在三种相结构中, ZnO 的  $wz-ZnO$  结合能最高,结构最稳定;而 CdO 的  $rs-$

CdO 结合能最高,结构最稳定,这与实验结果是一致的,说明我们所设置的计算参数是合理的. 我们计算的晶格常数及结合能与 Oshilciri 等人 and Jaffe 等人采用 LDA 方法计算的结果是基本一致的,其中计算的结合能高于实验值是 LDA 方法自身的原因所导致的. 尽管广义梯度近似(GGA)可以给出更接近实验结果的结合能<sup>[23]</sup>,但我们在 ZnMgO 合金的对比计算时发现,GGA 方法和 LDA 方法所计算的 ZnMgO 合金的混合焓相差很大,对合金结构相变的预测也有很大的差异,其中 LDA 方法的计算结果更接近实验事实<sup>[19, 28]</sup>. 因此,本文采用 LDA 方法研究 ZnCdO 合金的电子结构和相结构稳定性.

表 1 三种相结构的 ZnO 和 CdO 的晶格参数及结合能的计算结果

化合物	相结构	$a/$	$c/$	$u/$	结合能/ (eV/分子)	文献	
		0.1 nm	0.1 nm	0.1 nm			
ZnO	$wz-ZnO$	3.198	5.130	0.382	10.560		
		3.258	5.220	0.382	7.52	实验 <sup>[22]</sup>	
		3.199	5.162	0.38	9.769	理论 <sup>[23]</sup>	
	$zb-ZnO$	3.198	5.149	0.38	10.64	理论 <sup>[24]</sup>	
			4.498			10.55	
		4.47				实验 <sup>[25]</sup>	
		4.509			9.754	理论 <sup>[23]</sup>	
		$rs-ZnO$	4.219				10.346
			4.345				理论 <sup>[23]</sup>
			4.213				理论 <sup>[24]</sup>
CdO	$wz-CdO$	3.575	5.685	0.383	9.17		
		3.66	5.856	0.35	5.30	理论 <sup>[26]</sup>	
	$zb-CdO$				9.426	理论 <sup>[27]</sup>	
		5.01			9.14		
		5.15			5.18	理论 <sup>[26]</sup>	
					9.404	理论 <sup>[27]</sup>	
	$rs-CdO$	4.653			9.325		
		4.77			5.30	理论 <sup>[26]</sup>	
					9.429	理论 <sup>[27]</sup>	

### 2.2. 热力学参数计算

决定合金体系相结构稳定性的亥姆霍兹自由能由形成焓和混合熵两部分构成,即

$$\Delta F(x, T) = \Delta H(x, T) - T\Delta S(x, T), \quad (1)$$

其中  $x$  表示掺杂元素的浓度,  $T$  表示温度,  $\Delta H$  为形成焓,  $\Delta S$  为混合熵. 由于第一性原理计算是在 0 K 下进行的,所以掺杂合金的稳定性就只由形成焓决

定. 掺杂合金的形成焓与合金和掺杂组元的总能量之间的关系为<sup>[29]</sup>

$$\Delta H_\gamma(\sigma, x) = E_\gamma(\sigma, A_x B_{1-x} C) - xE_\alpha(AC) - (1-x)E_\beta(BC), \quad (2)$$

其中  $\gamma$  代表掺杂合金的相结构,  $\alpha$  和  $\beta$  分别表示掺杂合金中两种化合物组元  $AC$  和  $BC$  的热力学稳定相的结构,  $\sigma$  表示掺杂原子的构型,  $x$  表示掺杂原子的比例. 对于  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的计算而言,  $ZnO$  为纤锌矿结构,  $CdO$  为熔岩矿结构, 而掺杂合金  $Zn_{1-x}Cd_xO$  的形成焓与所研究的合金相结构有关.

### 2.3. 掺杂原子构型

掺杂合金第一性原理计算的主要问题是掺杂

原子的构型. 对于特定的掺杂浓度, 掺杂原子的随机原子替位存在多种可能, 而且不同的原子替位的计算结果可能差异很大. 例如, 对于超原胞中有  $N$  个阳离子的  $ZnCdO$  合金而言, 当  $Cd$  原子数量从 0 变化到  $N$  时,  $Cd$  原子替位总共有  $2^N$  种可能, 如果对所有的  $2^N$  个原子替位进行计算是不现实的. 幸运的是由于晶体结构存在对称性, 而且第一性原理计算一般采用周期性边界条件, 因此, 可以根据晶体的对称性和周期性边界条件排除替位阳离子的等价构型, 从而大大减少了计算量, 使得全面、系统的掺杂合金第一性原理计算成为可能.

我们设计了一个从给定的超原胞中筛选出二元合金的不等价原子构型及其简并度的计算程序,

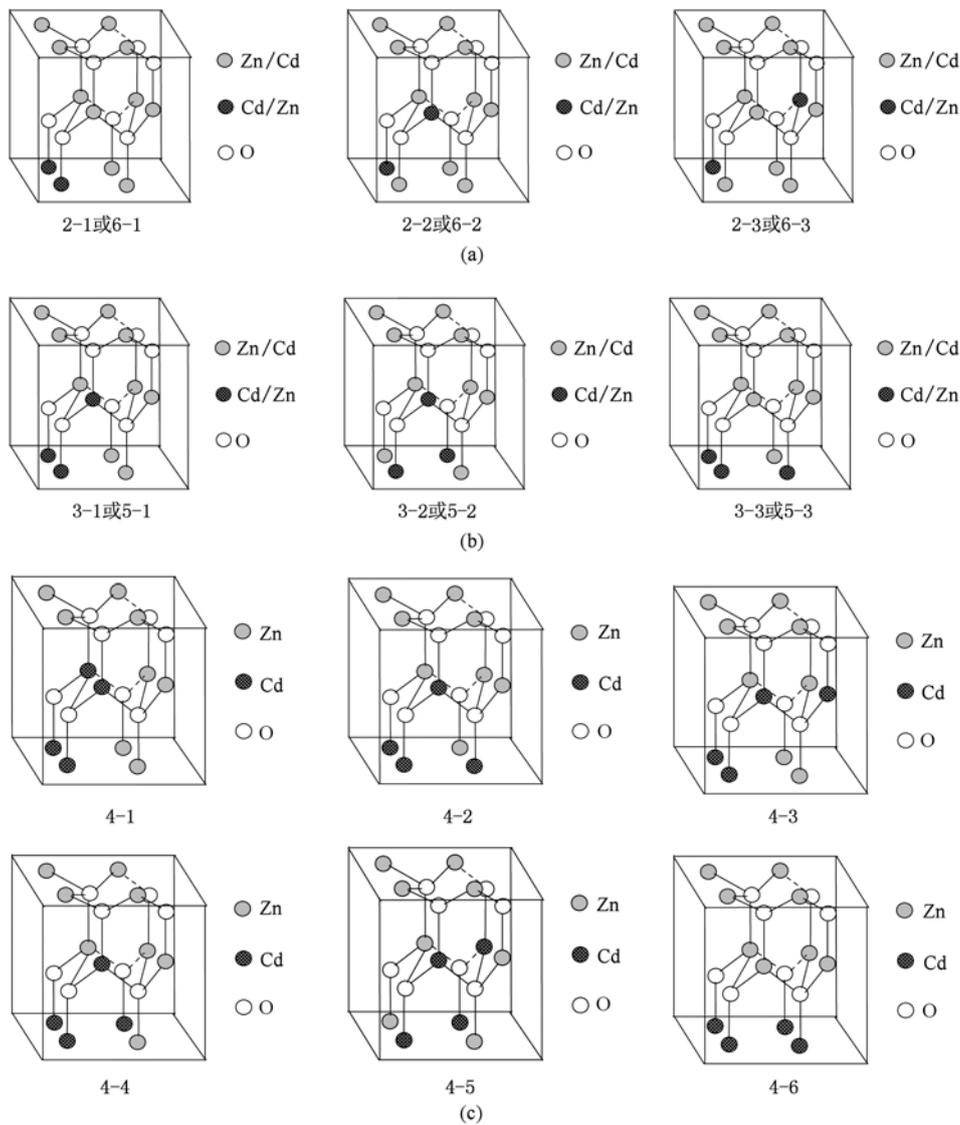


图1  $2 \times 2 \times 1$  超原胞的  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的部分的掺杂构型原子构型 (a) 2 或 6 个替位阳离子的掺杂构型, 构型 1, 2, 3 所对应的简并度分别为 12, 12 和 4; (b) 3 或 5 个替位阳离子的掺杂构型, 构型 1, 2, 3 所对应的简并度分别为 24, 24 和 8; (c) 4 个替位阳离子的掺杂构型, 构型 1, 2, 3 所对应的简并度分别为 6, 8, 24, 24, 6 和 2

可用于包括纤锌矿、闪锌矿和熔岩矿等多种晶体的计算. 对于  $2 \times 2 \times 1$  超原胞的  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金, 共有 22 种不等价原子构型. 与 CdO 摩尔比例为 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875 和 1 相对应的不等价构型的数量分别为 1, 1, 3, 3, 6, 3, 3, 1 和 1, 图 1 给出了  $2 \times 2 \times 1$  纤锌矿超原胞中具有多种不等价构型的原子构型及其简并度. 对于  $2 \times 1 \times 1$  闪锌矿超原胞和  $2 \times 1 \times 1$  熔岩矿超原胞, 其不等价掺杂原子构型均有 28 种. 由于所涉及的构型数目比较大, 具体的原子构型图和简并度没有给出.

对于给定掺杂浓度下合金的平均结构和电子性质, 可以根据 Fan 等人<sup>[11]</sup> 提出的加权平均公式计算, 即

$$\langle P(x) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{i_{\max}} g_i(x) P_i(x)}{\sum_{i=1}^{i_{\max}} g_i(x)}, \quad (3)$$

其中  $P_i(x)$  给定掺杂浓度  $x$  下构型  $i$  的性质,  $g_i(x)$  是该构型的简并度,  $i_{\max}$  是给定掺杂浓度  $x$  合金的不等价构型数.

### 3. 计算结果与讨论

#### 3.1. Cd 掺杂对 $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$ 晶格常数的影响

图 2 是  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的晶格常数随 CdO 掺杂比例的变化. 从图中可以看出, 随着 Cd 含量的增加, 平均晶格常数近似呈线性增加, 但当某一掺杂浓度下存在多种不等价掺杂原子构型时, 不等价掺杂原子构型之间的晶格常数存在比较大的差异, 说明不同的掺杂原子替位方式直接影响着掺杂合金的晶格常数. 同时, 我们注意到 Cd 的掺杂原子构型对晶格常数  $a$  和  $c$  的影响有所不同, 同一掺杂浓度下, 不同掺杂原子构型之间晶格常数  $c$  的离散明显大于  $a$ . 通过与 Fan 等人利用  $2 \times 1 \times 2$  超原胞的计算结果比较发现, 这种掺杂原子构型导致的晶格常数的变化与超原胞的选择方式有一定的关系, 但晶格常数  $c$  的离散大于  $a$ , 这一结论是相同的. 我们认为  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金中掺杂原子构型对晶格常数影响的这种不对称性应该与纤锌矿的结构特征有关. 在  $wz-ZnO$  中,  $Zn^{2+}$  离子周围有 4 个最近邻配位的  $O^{2-}$  离子, 构成正四面体结构, 其中一个  $Zn-O$  键与  $c$  轴平行, 因此, 用  $Cd^{2+}$  离子取代  $Zn^{2+}$  离子时,  $O$  正四面体体积的变化对  $c$  轴方向的影响大于  $a$  轴方向.

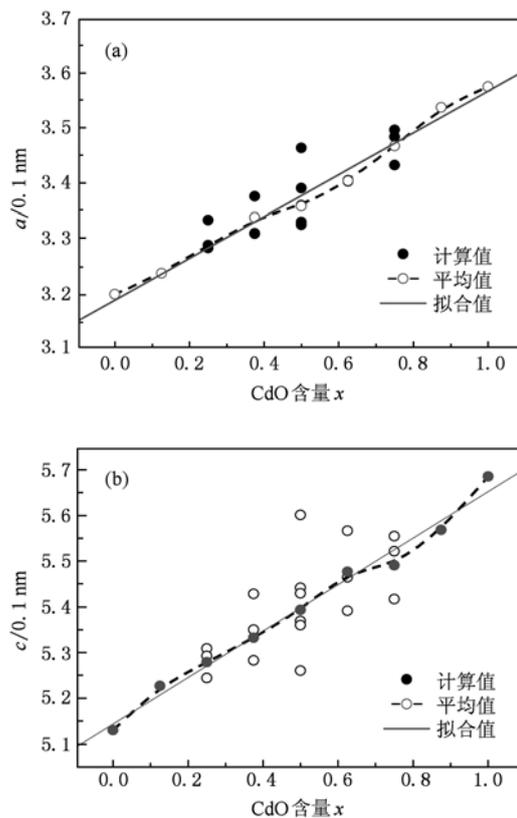


图 2  $wz-ZnCdO$  合金的晶格常数  $a$  和  $c$  随 CdO 掺杂比例的变化

平均晶格常数可以利用 Vegard 定律方程给出与掺杂浓度之间的关系, 如图中实线所示, 其中

$$a = 3.19 + 0.38x = 3.19 \times (1 + 0.12x), \quad (4a)$$

$$c = 5.14 + 0.51x = 5.14 \times (1 + 0.10x), \quad (4b)$$

从根据 Vegard 定律得到的与掺杂浓度的关系可以发现, 晶格常数  $a$  和  $c$  随掺杂比例的增加速率几乎是一样的, 分别为 0.12 和 0.10. 我们认为二者的差异主要与超原胞的选择方式有关. 因此, 可以认为, 当 Cd 掺杂 ZnO 形成  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金时, 合金的晶格常数会随着掺杂浓度的增加而逐渐增大, 但  $c/a$  的比值不会发生显著的变化. 晶格膨胀的原因可以归因于  $Cd^{2+}$  离子的半径为 0.097 nm, 大于  $Zn^{2+}$  离子的半径 0.074 nm. 当 Cd 替位 Zn 时, 将导致 O 四面体体积的增加, 从而使晶格常数增加. 同时, 这一结果也说明, 当 Cd 掺杂替位 Zn 时, 由于 O 四面体体积的增加, 使得相邻的 Zn 原子承受张应力, 进而影响合金的结晶特性及热力学稳定性.

#### 3.2. Cd 掺杂对 $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$ 合金禁带宽度的影响

Cd 掺杂 ZnO 的主要目的是通过控制 Cd 掺杂

的浓度来调节 ZnCdO 合金的禁带宽度. 但是, 由于第一性原理计算中对电子与电子之间的交换关联能估计不足, 从而导致计算的禁带宽度明显小于实验结果, 如计算得到的 wz-ZnO 的禁带宽度为 0.80 eV, 而实验结果为 3.43 eV. 因此, 为了能够与实验结果进行比较, 对计算结果进行校正也是必要的. 不同的学者对禁带宽度的修正提出多种方法, 最具代表性的是剪刀算子技术. Tang 等人<sup>[30]</sup>在剪刀算子技术的基础上, 提出了 ZnCdO 合金的禁带宽度修正公式

$$E_g^{\text{EXP}} = E_g^{\text{CAL}} + (1 - x)\Delta^{\text{ZnO}} + x\Delta^{\text{CdO}}, \quad (5)$$

其中  $\Delta^{\text{ZnO}}$  与  $\Delta^{\text{CdO}}$  是计算的 ZnO, CdO 的  $E_g$  值与实验值之间的差值. 为了与实验结果进行更好的比较, 我们选取室温条件下测量的光学禁带宽度  $E_g = 3.28$  eV 作为 wz-ZnO 的修正参考; 而由于 wz-CdO 不是热力学稳定相, 没有相关的禁带宽度实验结果. 因此, 我们取 Janotti 等人<sup>[31]</sup>修正的第一性原理计算结果  $E_g = 0.91$  eV 作为 wz-CdO 的修正参考. 根据 wz-ZnO 和 wz-CdO 的修正参考值和计算结果, 可以确定  $\Delta^{\text{ZnO}} = 2.48$  eV,  $\Delta^{\text{CdO}} = 1.02$  eV.

图 3 是修正后的  $E_g$  计算值与实验结果的比较. 从图中可以看出, 随着 Cd 含量的增加, 禁带宽度逐渐减小, 计算结果的平均值在下降趋势上与实验结果基本是一致的, 而下降斜率与实验值之间的微小差异可能源于二者的条件不完全相同所引起的. 第一性原理计算是在 0 K 下完成的, 而实验结果是在室温下进行的, 温度上的差异使得合金的应变不同, 从而引起禁带宽度上的微小差异, 唐鑫等人<sup>[10]</sup>曾经对 ZnCdO 合金中应变对禁带宽度的影响进行过系统的讨论. 另外, 从图中可以看出, 当给定的掺杂浓度存在多种不等价原子构型时, 不等价原子构型之间的禁带宽度存在比较明显的差异, 说明掺杂原子构型是影响掺杂合金禁带宽度的重要因素. 由于 Cd 掺杂原子在 ZnCdO 合金中取代 Zn 原子是随机的, 因此, ZnCdO 合金中存在各种掺杂构型, 从而导致 ZnCdO 合金 PL 光谱的明显宽化.

对于掺杂半导体, 掺杂合金的禁带宽度随掺杂比例的变化一般满足抛物线形式, 即

$$E_g(x) = A + Bx + Cx^2, \quad (6)$$

图中的实线是根据(6)式对修正后的计算结果拟合得到的. 可以看到, 计算结果的平均值(虚线)与拟合曲线基本符合. 根据(6)式拟合确定的  $A, B, C$  分别为 3.28, -5.04 和 4.60. Makino 等人<sup>[32]</sup>和

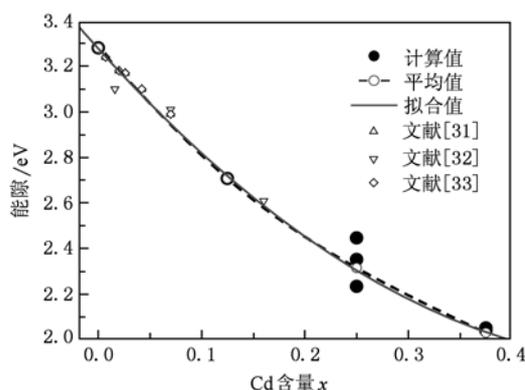


图 3 wz-Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O 合金的禁带宽度随 CdO 掺杂比例的变化

Zúñiga-Pérez 等人<sup>[33]</sup>根据实验测量结果确定的 ZnCdO 合金禁带宽度随掺杂比例的变化分别为  $E_g(x) = 3.29 - 4.40x + 5.93x^2$  和  $E_g(x) = 3.28 - 5.5x + 16x^2$ , 与我们的结果非常接近, 理论与实验的差异可能主要来源于 Cd 含量的范围不同所引起的. 在 Makino 等人<sup>[32]</sup>和 Zúñiga-Pérez 等人<sup>[33]</sup>的实验中, CdO 掺杂的最高浓度分别为 7at. % 和 9 at. %, 远小于我们 37.5at. % 的 CdO 掺杂浓度. 低掺杂浓度时, 实验测量中的误差势必会影响拟合参数, 特别是对二次相系数的影响比较大. 另外, 我们在禁带宽度修正中, 由于没有 wz-CdO 禁带宽度的实验结果,  $\Delta^{\text{CdO}}$  的计算采用的是 Janotti 等人<sup>[31]</sup>修正的第一性原理计算结果, 存在一定的不确定性.

### 3.3. 掺杂构型对电子态密度的影响

为了进一步了解掺杂对电子结构的影响, 我们比较了 ZnCdO 合金的电子态密度(DOS)随 Cd 掺杂比例的变化, 所有的 DOS 函数均以价带顶为费米能级零点. 图 4 是 Zn<sub>0.875</sub>Cd<sub>0.125</sub>O 和 Zn<sub>0.75</sub>Cd<sub>0.25</sub>O 合金的平均总态密度与 ZnO 的比较. 对比这三个总态密度可以发现, 随着 Cd 原子的掺入, 价带宽度从约 6.8 eV 展宽到 7.7 eV, 在 -7 eV 附近出现了一个新的电子态密度峰, 应该与 Cd 的 4d 电子有关. 同时, 在 -6 eV 附近, ZnO 中与 Zn 的 3d 和 O 的 2p 电子相关的能级劈裂现象, 随着 Cd 原子的掺入而消失. 而且, 该劈裂能级的分布范围随着 Cd 含量的增加而逐渐减小, 这意味着 Zn 的 3d 与 Cd 的 4d 电子可能存在一定的排斥作用. 同时, Cd 原子的掺入导致导带电子态密度分布整体向低能方向移动, 说明 Cd 掺杂产生的能带宽度窄化主要是导带的贡献.

图 5 是 Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O 合金中 O2p 电子的态密度与

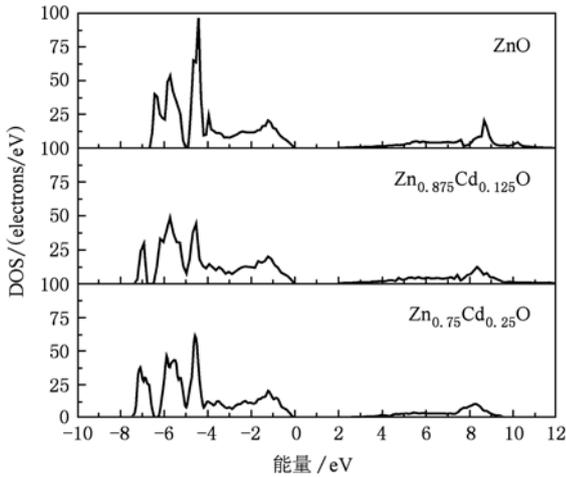


图4  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的平均总态密度与 ZnO 的比较

ZnO 的比较,其中 DOS 函数为平均每个 O 原子的贡献.从图中可以看到,O 的 2p 电子在  $-6$  eV 附近的能级劈裂现象随着 Cd 原子的掺入而消失,而在  $-7$  eV 附近出现了一个新的电子态密度峰,与 Cd 的 4d 电子形成杂化能级.同时,随着 Cd 原子的掺入,O 的 2p 电子在价带顶附近的分布发生了比较明显的变化.随着 Cd 含量的增加,O 的 2p 电子分布逐渐向价带顶偏移.由于在 ZnO 和 ZnCdO 合金中,价带顶的电子态密度主要是 O 的 2p 电子的贡献,因此,这一偏移现象说明 Cd 原子的掺入可以导致价带顶附近载流子有效质量的增加.此外,导带中 O 的 2p 电子态随着 Cd 原子的掺入而逐渐向低能方向移动.同时,整个电子态密度分布更加弥散.

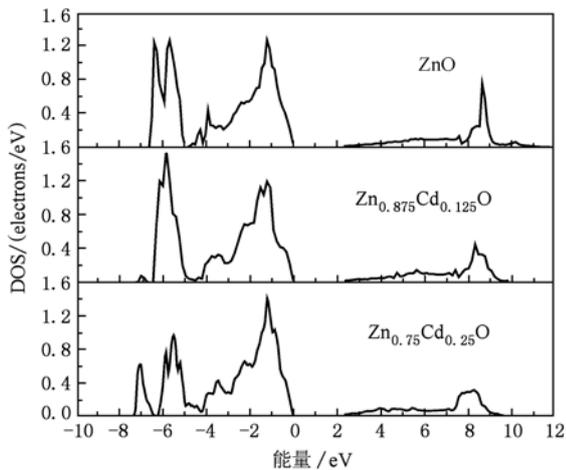


图5  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金中 O2p 电子的态密度与 ZnO 的比较

图6 是  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金中 Zn3d 和 Cd4d 电子的

态密度与 ZnO 中 Zn3d 电子态密度的比较,其中 DOS 函数为平均每个 Zn 原子和 Cd 原子的贡献.从图中可以看到,Cd 的 4d 电子主要分布在  $-7$  eV 附近,并且,随着 Cd 含量的增加,电子态密度分布逐渐宽化,是 Cd 的 4d 数量增加的结果.而在 Cd 的 4d 电子密度峰附近的 Zn 的 3d 分布出现了明显的窄化,说明局域态的 Cd 的 4d 电子与 Zn 的 3d 之间确实存在排斥现象.同时,我们注意到,在  $-4.5$  eV 附近局域化的 Zn 的 3d 电子随着 Cd 原子的掺入为发生了微小偏移,如图中虚线所示.而且,电子态密度分布也发生了窄化,进一步说明局域态的 Cd 的 4d 电子与 Zn 的 3d 之间存在着排斥.

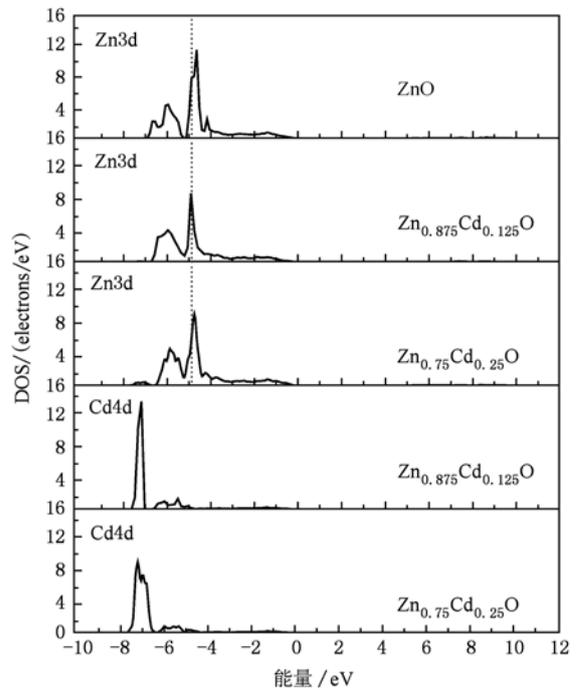


图6  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金中 Zn3d 和 Cd4d 电子的态密度与 ZnO 的比较

图7 是  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金中 Zn4s 和 Cd5s 电子的态密度与 ZnO 中 Zn4s 电子的态密度的比较,其中 DOS 函数为平均每个 Zn 原子和 Cd 原子的贡献.从图中可以看到,与 Zn 的 3d 分布变化不同,随着 Cd 含量的增加,价带中的 Zn 的 4s 分布出现了明显的宽化,在  $-7$  eV 附近出现了一个新的电子态密度峰.对应的能量位置,Cd 的 5s 也有电子态密度峰存在,说明 Zn 的 4s 和 Cd 的 5s 是与 O 的 2p 电子杂化的主要提供者,这一点可以从图 5 与图 7 的对比中更容易看出,价带中 Zn 的 4s 和 Cd 的 5s 电子与 O 的 2p 电子具有非常相似的电密度分布形式.

Cd 原子掺杂对导带的影响主要是使 Zn 的 4s 和 Cd 的 5s 电子态密度分布向低能方向移动,是导致能带宽度窄化的原因.同时,我们注意到,导带中 Cd 的 5s 电子态密度分布比 Zn 的 4s 电子态密度分布更偏向低能方向,说明 Cd 的 5s 电子态是能带窄化的主要起源.而且,正是 Cd 的 5s 电子态的偏移才导致 O 的 2p 电子态密度分布的变化.

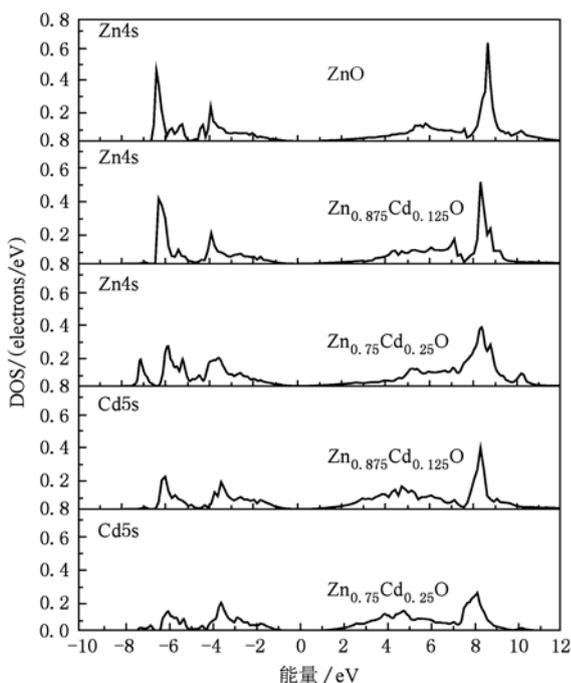


图7 Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O 合金中 Zn4s 和 Cd5s 电子的态密度与 ZnO 的比较

### 3.4. Cd 掺杂对合金稳定性的影响

合金的形成焓是判断合金稳定性的重要依据.图 8 是纤锌矿结构和熔岩矿结构的 ZnCdO 合金形成焓随 CdO 掺杂比例的变化.从图中可以看出,随着 Cd 含量的增加 wz-ZnCdO 合金形成焓的平均值不断增加,而 rs-ZnCdO 合金形成焓的平均值呈近似抛物线的变化,二者在 CdO 掺杂比例为 0.8 左右时出现交叉.当 CdO 掺杂比例小于 0.8 时,wz-ZnCdO 合金形成焓小于 rs-ZnCdO 合金,说明 wz-ZnCdO 是稳定的;当 CdO 掺杂比例大于 0.8 时,wz-ZnCdO 合金形成焓大于 rs-ZnCdO 合金,说明 rs-ZnCdO 是稳定的.如果考虑到合金原子构型的影响,当 CdO 掺杂比例达到 0.75 时,rs-ZnCdO 相就可能出现.此时,wz-ZnCdO 与 rs-ZnCdO 存在共生的可能.我们关于 ZnCdO 的纤锌矿到熔岩矿相变的结论与 Fan 等人的结论是一致的,与 Ishihara 等人<sup>[33]</sup>的实验结果

基本符合.

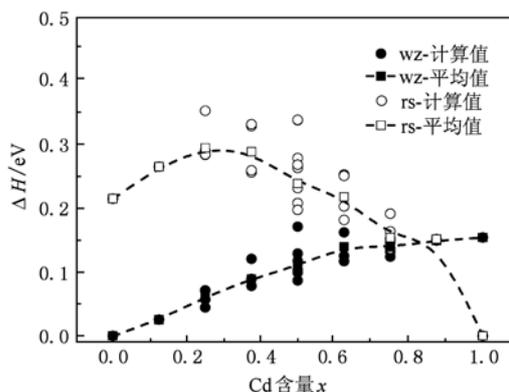


图8 纤锌矿结构和熔岩矿结构的 ZnCdO 合金形成焓随 CdO 掺杂比例的变化

ZnCdO 合金除了存在纤锌矿到熔岩矿的结构相变外,还有出现闪锌矿结构相的可能<sup>[12]</sup>,目前尚无系统的理论分析.图 9 纤锌矿结构和闪锌矿结构的 ZnCdO 合金形成焓随 Cd 含量的变化.从图中可以看到,随着 Cd 含量的增加,wz-ZnCdO 和 zb-ZnCdO 合金形成焓的平均值均不断增加,且 zb-ZnCdO 合金形成焓始终大于 wz-ZnCdO,说明 wz-ZnCdO 比 zb-ZnCdO 更稳定.但是,从具体的掺杂原子构型的形成焓上看,在 CdO 掺杂比例为 0.25—0.75 的范围内,zb-ZnCdO 的形成焓与 wz-ZnCdO 存在一定的交叠,说明在此掺杂范围内,存在 wz-ZnCdO 与 zb-ZnCdO 共生的可能,这一结果与 Sun 等人<sup>[12]</sup>的实验研究结论是符合的.

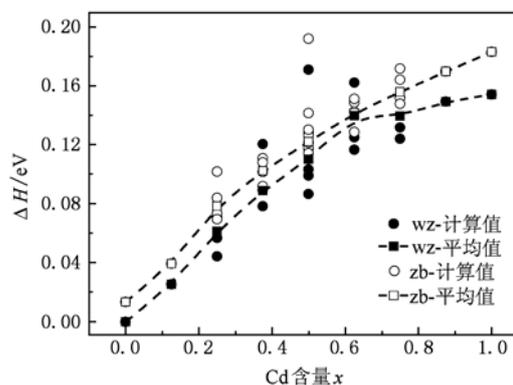


图9 纤锌矿结构和闪锌矿结构的 ZnCdO 合金形成焓随 CdO 掺杂比例的变化

## 4. 结 论

1. 随 CdO 掺杂比例的增加,wz-Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O 合金

的平均晶格常数近似呈线性增加,但  $c/a$  的比值不会发生显著的变化. 当某一掺杂浓度下存在多种不等价掺杂原子构型时,不等价掺杂原子构型之间的晶格常数存在比较大的差异.

2. 随着 Cd 含量的增加,  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金的禁带宽度逐渐减小. 当给定的掺杂浓度存在多种不等价原子构型时,不等价原子构型之间的禁带宽度存在比较明显的差异,是 ZnCdO 合金 PL 光谱宽化的重要因素.

3. Cd 原子的掺入导致  $wz-Zn_{1-x}Cd_xO$  合金导电

电子态密度分布整体向低能方向移动, Cd 的 5s 电子态是能带窄化的主要起源,而 Cd 原子的掺入可以导致价带顶附近载流子有效质量的增加,但局域态的 Cd 的 4d 电子与 Zn 的 3d 之间存在着相互排斥作用.

4. 随着 Cd 含量的增加,  $wz-ZnCdO$  合金形成焓的平均值不断增加. 当 CdO 掺杂比例大于 0.8 时, ZnCdO 发生纤锌矿结构到熔岩矿结构的相变; CdO 掺杂比例达到 0.75 时,  $wz-ZnCdO$  与  $rs-ZnCdO$  存在共生的可能; 在 CdO 掺杂比例为 0.25—0.75 的范围内,存在  $wz-ZnCdO$  与  $zb-ZnCdO$  共生的可能.

- [1] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1996 *23rd Int Conf on the Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore, 1996 p1453
- [2] Sun C W, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 (in Chinese) [孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 0430]
- [3] Liu Z W, Gu J F, Sun C W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1965 (in Chinese) [刘志文、谷建峰、孙成伟、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 1965]
- [4] Sun C W, Xin P, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221914
- [5] Liu Z W, Sun C W, Gu J F, Zhang Q Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 251911
- [6] Xin P, Sun C W, Qin F W, Wen S P, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 (in Chinese) [辛萍、孙成伟、秦福文、文胜平、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082]
- [7] Liu Z W, Fu W J, Liu M, Gu J F, Ma C Y, Zhang Q Y 2008 *Surface and Coatings Technology* **202** 5410
- [8] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Markoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [9] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7806 (in Chinese) [唐鑫、吕海峰、马春雨、赵纪军、张庆瑜 2008 物理学报 **57** 7806]
- [10] 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]
- [11] Fan X F, Sun H D, Shen Z X, Kuo J L, Lu Y M 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 235221
- [12] Sun C W, Xin P, Ma C Y, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181923
- [13] Gruber Th, Kirchner C, Kling R, Gruber Th, Reuss F, Kichner C, Waag A, Kling R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3290
- [14] Bertram F, Giensch S, Forster D, Christen J, Kling R, Kirchner C, Waag A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061915
- [15] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **36** 864
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Adolph B, Furthmüller J, Bechstedt F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125108
- [18] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **36** 864
- [21] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [22] Decremps F, Dathi F, Poloan A, Saitta A M, Pairelli S, Di Cicco A, Itie J P, Baudelet F 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [23] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z, Hess A C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [24] Oshilciri M, Aryasetiawan F 2004 *Phys. Rev. B* **70** 054104
- [25] Ashrafi A B M A, Ueta A, Avramescu A, Kumano H, Suemune I 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 550
- [26] Guerrero-Moreno R J, Takeuchi N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205205
- [27] Sun H Q, Ding S F, Wang Y T, Deng B, Fan G H 2008 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **24** 1233 (in Chinese) [孙慧卿、丁少峰、王雨田、邓贝、范广涵 2008 物理化学学报 **24** 1233]
- [28] Chen X H, Kang J Y 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 025008
- [29] Sanati M, Hart G L W, Zunger Alex 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125108
- [30] Tang X, Lü H F, Zhao J J, Zhang Q Y 2010 *J. Physics and Chemistry of Solids* **71** 336
- [31] Janotti A, Segev D, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 45202
- [32] Zúñiga-Pérez J, Muñoz-Sanjosé V, Lorenz M, Benndorf G, Heitsch S, Spemann D, Grundmann M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 023514
- [33] Ishihara J, Nakamura A, Shigemori A, Aoki T, Temmyo J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 091914

# First-principles study on the electronic structures and structural stability of Cd-doped ZnO\*

Pu Chun-Ying<sup>1)</sup> Tang Xin<sup>2)</sup> Lü Hai-Feng<sup>3)</sup> Zhang Qing-Yu<sup>1)†</sup>

1) (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics and Opto-electronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

3) (Super Computing Center, Computer Network Information Center, Chinese Academic of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 20 May 2010; revised manuscript received 17 June 2010)

## Abstract

The VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) based on the density-functional theory (DFT) method combined with projector augmented wave (PAW) method is used to calculate the lattice parameters, band gap, density of states (DOS), and formation enthalpy of ZnCdO alloy by considering all the doping configurations. The calculation results indicate that the average parameters of wurtzite (wz)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  alloy,  $a$  and  $c$ , increase linearly, but the ratio of  $c/a$  does not change obviously with the increase of Cd content. With increasing Cd content, the band gap is reduced and the variation of band gap can be fitted by  $E_g(x) = 3.28 - 5.04x + 4.60x^2$ , which is consistent with the experimental results. At a given Cd content, different doping configurations result in different  $E_g$  values, being one of the reasons of widening of the photoluminescence spectra of ZnCdO alloy. The DOS of wz-ZnCdO alloy in conduction band is shifted towards the lower energy side after Cd doping, causing the reduction of band gap. The reduction of band gap can be attributed to the contribution of 5s states of Cd. By comparing the formation enthalpy of wz-ZnCdO with those of zinc blende and rocksalt ZnCdO alloys, we find that the wurtzite phase of ZnCdO can coexist with zinc blende phase in the range of Cd content from 0.25 to 0.75 and will transit to the rocksalt phase at the Cd content of about 0.80.

**Keywords:** density-functional theory, ZnCdO alloy, density of states, formation enthalpy

**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.20.-b

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774018) and the Key Basic Research Project from the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2007CB616902).

† Corresponding author. E-mail: qzhang@dlut.edu.cn