第一性原理研究稀土掺杂 ZnO 结构的光电性质*

李泓霖¹) 张仲¹[†] 吕英波²) 黄金昭¹) 张英¹) 刘如喜¹)

1)(济南大学物理科学与技术学院,济南 250022)

2)(山东大学威海分校空间科学与物理学院,威海 264209)

(2012年5月9日收到; 2012年9月26日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法,运用 Castep 计算分析了 Er, Gd 两种稀土元素掺杂的 ZnO 结构,对本征 ZnO 和掺杂晶体的能带结构、态密度以及光学性质进行了分析对比. 由掺杂前后的结果分析发现,稀土掺杂的 ZnO 结构引入了由稀土原子贡献的导电载流子,增强了体系的电导率,费米能级上移进入导带. 研究表明由于稀土元素的掺入, ZnO 结构在费米能级附近出现了杂质能带,这是由稀土的 4f 态电子所形成. 同时,纯净 ZnO 与 Er-ZnO, Gd-ZnO 和 (Er, Gd)-ZnO 的介电函数虚部有明显的差异. 在光学性质上,掺杂 ZnO 在可见光区的吸收系数和反射率都比纯净 ZnO 高,能量损失峰出现红移现象.

关键词: ZnO, 稀土, 掺杂, 第一性原理 PACS: 71.15.Ap, 78.40.Fy, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.62.047101

1 引 言

ZnO 是 II-VI 族直接宽带隙氧化物半导体材料, 室温下能隙宽度为 3.37 eV. 具有高达 60 meV 的激 子束缚能、稳定的化学性质以及优良的光电特性 等优点,在太阳能电池、平板显示器、半导体激光 器以及透明导电薄膜等方面有着广阔的应用前景. 已成为继 GaN 之后在短波长半导体材料研究领域 的新热点^[1-3].目前,人们主要以ZnO薄膜光电器 件方面的研究为重点,主要采用的研究方法是通 过掺杂不同类型的元素对其进行光电改性. 例如, ZnO 是本征 n 型半导体, 掺入 H 或 N 等受主元素 则可得到导电性能较好的 p 型 ZnO 材料^[4-7]; 掺 杂 Fe, Co, Ni, Mn 等过渡族金属元素的 ZnO 则转 换为良好的稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMS) 材料, 可用于制作电子自旋或场发射 方面的器件^[8]; 而 Cu 掺杂 ZnO 后其电子结构和铁 磁稳定性发生了显著的变化^[9];进一步通过对 ZnO 单掺 Ni, 共掺 (Ni, Al) 或 (Ni, Li) 等杂质的计算结果 表明, Ni 掺杂的位置影响着 ZnO 铁磁性和反铁磁

性的相对变化,在共掺的情况下,其铁磁性显著增强^[10].因此,对ZnO掺杂各种类型元素的理论及实验研究已成为该领域的一个研究热点,并且通过掺杂这种方式能够使人们对ZnO掺杂结构的光电性质的变化机理有一个新的认识^[11-15].

由于镧系稀土元素具有独特的最外层电子结 构,现已被广泛运用于电磁器件和发光材料的生 产中,是 ZnO 掺杂体系研究的新热点. Lang 等^[16] 通过 ZnO 薄膜共掺稀土 Eu, Er 发现掺杂体系的 光致发光谱出现了明显的变化,其蓝光发射峰的 强度随着 Er 含量的增加而增加; Minami 等^[17]利 用实验方法研究了稀土元素 (Sc, Y) 掺杂 ZnO, 发 现其为 n 型掺杂, 掺杂后电阻率减小, 导电性增强; Kaur 等^[18] 通过实验方法研究了 Y 掺杂 ZnO 的光 电学特性. Gd 具有独特的闪光特性,可用于荧光薄 膜或者其他发光材料的制备中. 在稀土共掺 Gd 的 情况下, Gd 可作为敏化剂, 增大吸收截面而提高激 活剂的发光强度^[19-22].此外,在近红外光谱区, Er 是常见的掺杂元素之一,这是因为其 ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ 和 ${}^{4}F_{7/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ 的跃迁易被半导体激光二极管所 激发. 因此我们选择 Er 和 Gd 作为掺杂的两种元素

http://wulixb.iphy.ac.cn

^{*}山东省科技发展计划(批准号: 2009GG2003028)和国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11104114)资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: ss_zhangz@ujn.edu.cn

^{© 2013} 中国物理学会 Chinese Physical Society

具有实际的应用价值.

本文以 ZnO 作为基体,稀土元素 Er 和 Gd 作 为掺杂原子,利用第一性原理超软赝势方法 (USP), 对稀土 Er, Gd 掺杂 ZnO 前后晶体的能带、电子态 密度和光学性质进行了对比研究,初步揭示了通过 ZnO 掺杂稀土元素改变光电性质的内在原因,为实 验工作提供了理论参考.

2 模型构建及计算方法

ZnO 晶体结构在热力学稳定时是六方纤锌 矿型,其空间群为 C_{6v}^4 (P63mc),晶格常数 a = b =0.3249 nm, c = 0.5206 nm, c/a = 1.602,比理想的 六角柱密堆积结构的 1.633 稍小, $\alpha = \beta = 90^\circ$,



γ = 120°. *C* 轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm, 其余轴向为 0.1973 nm, ZnO 晶胞是由氧和锌的六 角密堆积结构互相反向套构而成.本次计算是基 于本征 ZnO 原胞沿 *a*, *b* 和 *c* 基矢扩展一个单位得 到的 2×2×2 超晶胞, 共含 16 个 Zn 和 16 个 O 原 子^[23].本文对稀土掺杂 ZnO 使用原子替代法.单 掺杂时, 在图 1(a) ZnO 超晶胞模型中的 *X* 处用 Er 原子或 Gd 原子替代一个 Zn 原子,形成浓度为 6.25%的掺杂 ZnO 结构.对于双元素共掺的 (Er, Gd)-ZnO, 基于 Er 和 Gd 之间可能存在着相互作用, 为降低两元素之间的互作用力, 在图 1(b)的 *X*, *Y* 处分别用两个稀土原子替代 Zn 原子,形成浓度为 12.5%的共掺杂 ZnO 结构.



图 1 (a) 单掺 Er 或 Gd 时稀土元素所在的位置; (b) 共掺 (Er, Gd) 时稀土元素所在的位置

文中所有的计算工作都是由 Materials Studio 软件中的 Castep (cambridge serial total energy package) 软件包完成^[23]. Castep 是利用第一性原理, 以 密度泛函理论 (DFT) 和分子动力学理论为基础的 软件包,适宜于计算具有周期性结构的材料. 电子 - 电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 进行校正^[24,25]. 本 文采用周期性边界条件,用 GGA 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 来处理电子间的交换关联能. 先 对所建立的模型进行几何优化,使其得到最优的 几何结构后再进行相关结构和光学特性的计算. 采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互 作用势. 选取 Zn, O, Er 和 Gd 原子的价电子组态 分别为: Zn 3d¹⁰4s², O 2s²2p⁴, Er 4f¹²5s²5p⁶6s², Gd 4f⁷5s²5p⁶5d¹6s². 截断能为 340 eV, 自洽收敛能的 精度平均每个原子为 1.0×10⁻⁵ eV, K 点取值为

4×4×2,计算都在倒易空间中进行.

3 计算结果及分析

3.1 能带结构和态密度分析

图 2 是未掺 ZnO 和稀土元素掺杂后的能带结构. 通常关注的是由掺杂所引起的费米能级附近发生的变化, 因为结构的性质主要由这部分所决定. 所以为了清楚起见, 图 2 只给出了 -8—8 eV 部分的能带结构, 并以费米能级作为能量零点. 从图 2(a) 中未掺 ZnO 的能带图可以看出, 价带顶和导带底都位于 G 点处, 说明 ZnO 是直接带隙半导体, 带隙为 0.73 eV. 这一计算结果与关丽等^[26] 得到的计算结果 (0.72 eV) 十分接近, 但是与 ZnO 的实验禁带值 3.37 eV 差距明显, 这是因为采用密度泛函理

论计算晶体的结构时, 禁带普遍偏低. 对于本文的本征 ZnO 结构而言, 由于 Zn 3d 态的能量被过高估计, 使得其与 O 2p 态之间的互作用增强, 价带带宽增大, 因此带隙偏低. 但理论计算与实验之间带隙的偏差并不影响对 ZnO 电子结构及相关性质的理论分析. 由图 2 可以看出, 掺杂稀土原子后导带部分的结构比较相似, 与本征 ZnO 相比导带变化趋于平缓, 掺杂 ZnO 的费米能级 *E*F 上移进入导带内, 显然这是由于稀土元素的掺入使得导电载流子数目

增多所引起,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.这表 明稀土 Er, Gd 掺杂 ZnO 是一种 n 型掺杂,掺杂后 导带附近有额外的电子形成施主缺陷.另外从能带 结构图中可以看出,稀土掺杂后 ZnO 结构的带隙变 宽,图 2(b),(c) 和 (d)的带隙分别达到 1.16,1.18 和 1.21 eV.实验方面, Chen 等^[12]利用溶胶 -凝胶法制 备了稀土 La 掺杂的 ZnO 薄膜,证实了随着 La 掺入 ZnO 晶格含量的增加其带隙随之增大的趋势^[27].



图 2 稀土掺杂前后 ZnO 的能带结构 (a) ZnO; (b) Er-ZnO; (c) Gd-ZnO; (d) (Er, Gd)-ZnO

047101-3

图 3 为掺杂前后 ZnO 的总态密度 (TDOS) 以 及分态密度图 (PDOS). 从图 3(a) 可以看出, 纯净 ZnO的价带由三部分组成: -4.5--0 eV 的上价带, 这一部分主要由 O 2p 态和少量的 Zn 3d 态耦合而 成;其次,在-6.0—-4.5 eV范围内的能带,这一部 分主要由 Zn 3d 态和部分 O 2p 态形成; 最后, 在价 带下方 -18—-16 eV 范围内还存在一部分孤立能 带,这是由O2s态形成的.对于导带部分,其主要 由 Zn 4s 态和 O 2p 态形成, 这和 ZnO 的总态密度 相符合. 图 3(b)---(d) 是稀土元素掺杂后 ZnO 的态 密度图. 总体而言, 掺杂后费米能级上移并进入导 带内,显示 n 型导电性,这是由于稀土元素的掺入 使得导电载流子增多所引起的. 从图 3(b) 可以看 出, 掺 Er 后在费米能级附近出现了杂质能级, 这些 杂质能级是由 Er 的 4f 态所形成. 另外, 在上导带 部分 (3-7 eV) 和下价带部分 (-17-24 eV) 的能 带结构与纯净 ZnO 的相比出现展宽, 局域性减弱, 这是由于掺杂稀土后 Er 的 5p 态影响所致. 这些由 掺杂原子所引入的新能带与其他能带之间的相互 作用很微弱,对掺杂材料的整体性能影响很小.图 3(c) 为掺 Gd 后的 ZnO 态密度图, 可以看出这和 Er 掺杂结构有两点不同:首先,费米能级附近出现了

两处杂质能带,分别位于-1.0-0.7 eV 和 0.7-2.2 eV, 这是由 Gd 的 4f 态形成, 其密度小于掺 Er 后 ZnO 在费米能级附近的杂质能带; 另外, Gd 的 5d 态还显示出了对 ZnO 上导带 3.3—6.8 eV 的部分贡 献. 图 3(d) 为 Er 和 Gd 共掺时的态密度图, 可以看 到费米能级附近依然存在杂质能带而强度有所不 同. Er 和 Gd 的 s 轨道电子态密度对 ZnO 晶体的价 带与导带都只有很小的贡献,并且只在更深能级处 (<-40 eV)有作用,所以在此可忽略不计.通过以 上分析,稀土原子 Er, Gd 替位 Zn 掺杂 ZnO 后能带 数目增多,并且其 4f 电子态对 ZnO 掺杂结构的性 质起着主要的影响. 实验上 Bai 等^[15] 通过对 ZnO 掺 Er 纳米晶进行近红外 (976 nm) 激发, 发现掺杂 样品出现了上转换发光现象,其光致发光谱由绿光 (520-570 nm)和红光(650-690 nm)组成,这正是 由 ZnO 基体中 Er³⁺的 4f 跃迁引起. 未掺 ZnO 的费 米能级位于价带顶;掺杂稀土后,电子态发生简并 而费米能级上移进入到导带. 掺 Er 后费米能级与 导带底相差约 1.41 eV; 掺 Gd 后相差约 1.69 eV; 共 掺时相差约 1.96 eV. 这表明稀土掺杂 ZnO 后体系 呈现金属性, 掺 Gd 比掺 Er 表现出更强的金属性, 共掺时达到最大.



图 3 稀土掺杂前后 ZnO 的态密度图 (a) ZnO; (b) Er-ZnO; (c) Gd-ZnO; (d) (Er, Gd)-ZnO

3.2 稀土掺杂前后 ZnO 光学性质的研究

固体的宏观光学响应函数在线性响应范围内 一般可由光的复介电常数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来 描述.其中 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$ 分别为介电函数的 实部和虚部.根据 Kramers-Kronig 色散关系和直接 跃迁概率的定义可以推导出晶体介电函数的实部 ε_1 ,虚部 ε_2 ,吸收系数 $I(\varepsilon)$,反射系数 $R(\varepsilon)$ 和能量损 失 $L(\varepsilon)$ 等.在这里直接给出相关的结果 ^[28]:

$$\varepsilon_{1} = 1 + C_{2} \sum_{\mathbf{V},\mathbf{C}} \int_{\mathbf{BZ}} \mathrm{d}^{3} K \frac{2}{2\pi} \frac{|\boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{M}_{\mathrm{CV}}(\boldsymbol{K})|^{2}}{[\boldsymbol{E}_{\mathrm{C}}(\boldsymbol{K}) - \boldsymbol{E}_{\mathrm{V}}(\boldsymbol{K})]} \times \frac{\hbar^{3}}{(\boldsymbol{E}_{\mathrm{C}}(\boldsymbol{K}) - \boldsymbol{E}_{\mathrm{V}}(\boldsymbol{K}))}, \quad (1)$$

$$\times \frac{1}{[E_{\rm C}(K) - E_{\rm V}(K)]^2 - \hbar^2 \omega^2},$$
(1)

$$\varepsilon_{2} = \frac{c_{1}}{\omega^{2}} \sum_{\mathrm{V,C}} \int_{\mathrm{BZ}} \mathrm{d}^{3}K \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{\mathrm{CV}}(K)|^{2} \\ \times \delta[E_{\mathrm{C}}(K) - E_{\mathrm{V}}(K) - \hbar\omega], \qquad (2)$$

$$I(\boldsymbol{\omega}) = \sqrt{2}(\boldsymbol{\omega}) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\boldsymbol{\omega})^2 - \varepsilon_2(\boldsymbol{\omega})^2} - \varepsilon_1(\boldsymbol{\omega}) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$R(\boldsymbol{\omega}) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},\tag{4}$$

$$L(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega})[\boldsymbol{\varepsilon}_1^2(\boldsymbol{\omega}) + \boldsymbol{\varepsilon}_2^2(\boldsymbol{\omega})], \qquad (5)$$

其中, C 和 V 分别表示导带和价带, BZ 是第一布 里渊区, ħ 为狄拉克常量, K 为倒格矢, ω 为角频率, |e·M_{CV}(K)|² 为动量矩阵元.以上各式是理论分析 晶体能带结构和光学性质的依据,反映了因电子跃 迁产生光谱的发光机理.这种分析方法不仅能够用 以表征材料的物理结构特性,而且更易于与物理作 用过程的微观电子结构和微观模型相联系.

图 4(a) 是纯净 ZnO 和稀土掺杂后的介电函数 虚部 ɛ₂ 和实部 ɛ₁. 纯净 ZnO 的虚部 ɛ₂ 有三个主要 峰,分别出现在 0.85, 6.33 和 10.31 eV 处. 0.85 eV 处的峰主要由价带顶的O2p态和导带低处的Zn4s 态之间的光学跃迁引起. 6.33 eV 处的峰主要是由 Zn 3d 态和 O 2p 态之间的跃迁引起. 10.31 eV 处的 峰则是由 Zn 3d 态和 O 2s 态之间的跃迁所致^[29,30]. 稀土掺杂后,存在三个峰,分别位于 0.5, 2.5, 8.0 eV 附近,共掺杂情况下的介电函数虚部 ε2 相比单掺体 系略微向低能方向移动,并且其值在低能部分整体 上大于纯净和单掺 Er 或 Gd 的 ZnO. 在 0-2 eV 范 围内掺杂晶体的 ε2 变化明显,并且在 0.5 eV 附近 出现第一个峰. 对于实部 ε_1 ,峰位变化与虚部相似, 强度有所区别. 共掺 ZnO 在 2—12 eV 区域之间取 值最低,其余部分最高. 总体而言, 纯净和掺杂 ZnO 体系的介电函数在低能部分差别较大,当能量大于 10 eV 后变化趋于一致, 这主要归因于 Zn 和 O 之间 的光学跃迁, 包括 O 2p 和 Zn 3d 态之间或者 O 的 孤立态 2s 和 Zn 3d 态之间的跃迁, 这可以从图 3 中 的 ZnO 的分态密度图看出.

图 4(b), (c) 和 (d) 为掺杂前后 ZnO 的光学性 质谱. 其中图 4(b) 为光学吸收谱, 纯 ZnO 的吸收谱 有三个主要的峰,分别位于 5.1, 8.2 和 11.4 eV 处. 纯净 ZnO 的光吸收边约为 0.7 eV, 对应于图 2 中 所计算的带隙,即价带顶电子跃迁到导带底所需 的能量.稀土掺杂后光吸收边向高能方向移动,出 现蓝移现象,这与实验结果相一致^[31],主要是由于 Burstein-Moss 效应所引起^[32]. 我们知道 ZnO 是一 种天然 n 型半导体材料, 当其掺入稀土元素后, 导 带附近将会形成额外的载流子 —— 电子而使 ZnO 的费米能级上移进入导带.由于导带底到费米能级 处都会被电子填充,所以跃迁过程将会在价带和导 带中的费米能级以上发生而不是导带底. 这使得吸 收边朝着高能方向移动,进而产生蓝移.掺杂 ZnO 的吸收跨度要比纯净 ZnO 大, 但是吸收主峰明显小 于纯净的 ZnO. 吸收峰主要来源于激发态的价带电 子向导带跃迁的过程,而吸收峰的减弱则表明了由 于稀土元素的掺入使得这种跃迁过程的减少. 当能 量高于 18 eV 后, 纯净 ZnO 几乎不再吸收能量, 而 掺杂体系还存在着不同程度的吸收,这主要是由于 稀土元素丰富的能级结构使得掺杂后 ZnO 的吸收 得到显著的改善. 未掺杂 ZnO 的吸收系数主峰在 11.4 eV 处, 掺杂稀土元素 Er, Gd 后的吸收系数峰 值有不同程度的减小. 掺 Er 时, 其 21.3 和 28.8 eV 处的两个峰值是由 Er 原子的 5p 态电子跃迁到导 带底形成的; 掺 Gd 时, 其 20.8 和 24.6 和 27.9 eV 处 的峰同样是由 Gd 原子的 5p 电子跃迁到导带底所 形成. 图 4(c) 为掺杂前后 ZnO 反射率的变化. 在可 见光区,共掺的吸收系数和反射系数都较高. 纯净 ZnO 的反射率主峰在 15 eV 左右, 掺杂后主峰的位 置都有向低能方向移动的现象,共掺条件下幅度最 大,高能区域的变化趋势相似. 掺入稀土原子后高 能区域的反射率和吸收率都不同程度地小于纯净 的 ZnO,这说明掺入稀土原子后紫外光区的透过率 增加. 能量损失谱是描述电子在通过均匀的电介质 时能量的损失情况的物理量^[29]. 从图 4(d) 可以看 出,纯 ZnO 的能量损失峰在 15.2 eV 附近,接近于 实验值 18.8 eV^[33]. 掺杂情况下, 能量损失谱出现红 移,共掺红移的程度最大,而且能量损失峰与反射 谱的急剧下降相对应.



图 4 掺杂前后 ZnO 的 (a) 介电函数; (b) 吸收谱; (c) 反射率谱; (d) 能量损失谱

4 结论

运用第一性原理研究了稀土元素 Er, Gd 掺杂 ZnO 的能带结构与光学性质,讨论了掺杂稀土元素 Er 和 Gd 对 ZnO 体系的能带结构和光学性质的影 响. 计算结果表明掺杂后费米能级附近出现了由掺 杂原子贡献的自由载流子,费米能级进入导带,明 显提高了掺杂体系的电导率.对光学性质的计算显示出 ZnO 与 Er-ZnO, Gd-ZnO 和 (Er, Gd)-ZnO 的介电函数虚部有明显的差异, 共掺条件下的介电虚部在低能部分比纯净和单掺的大; 由于 Burstein-Moss效应, 使得掺杂体系的吸收边出现蓝移现象, 并且掺杂 ZnO 在可见光区的吸收系数和反射率都比纯净 ZnO 高, 而能量损失谱则出现红移现象.

- Zhou Z, Komori T, Ayukawa T, Yukawa H, Morinaga M, Koizumi A, Takeda Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* 87 091109
- [2] Lang J, Han Q, Yang J, Li C 2010 J. Appl. Phys. 107 074302
- [3] Tang Z K, Wong G K L, Yu P 1998 Appl. Phys. Lett. 72 3270
- [4] Zhang J K, Deng S H, Jin H, Liu Y L 2007 Acta Phys. Sin. 56 5371 (in Chinese) [张金奎, 邓胜华, 金慧, 刘悦林 2007 物理学报 56 5371]
- [5] Mujdat C, Yasein C, Saliha I 2007 Phys. Stat. Sol. C 4 1337
- [6] Deng B, Sun H Q, Guo Z Y, Gao X Q 2010 Acta Phys. Sin. 59 1212 (in Chinese) [邓贝, 孙慧卿, 郭志友, 高小奇 2010 物理学报 59 1212]
- [7] Zhou C J, Kang J Y 2006 Chin. J. Lumin. 27 917 (in Chinese) [周昌杰, 康俊勇 2006 发光学报 27 917]
- [8] Xia C H, Zhou M, Han X Y, Yin P F 2011 Mater. Rev. 25 11
- [9] Huang L M, Rosa A L, Ahuja R 2006 Phys. Rev. B 75 75206
- [10] Pei G Q, Xia C T, Wu B, Wang T 2008 Comput. Mater. Sci. 43 489
- [11] Liu Y, Tian T, Wang B 2008 J. Appl. Phys. 103 056104

- [12] Chen J T, Wang J, Zhang F, Zhang G A, Wu Z G, Yan P X 2008 J. Cryst. Growth **310** 2627
- [13] Liu H, Yang J, Hua Z, Zhang, Yang L, Xiao L 2010 Appl. Surf. Sci. 256 4162
- [14] Jang Y R, Yoo K H, Ahn J S, Kim C, Park S M 2011 Appl. Surf. Sci. 257 2822
- [15] Bai Y F, Wang Y X, Yang K, Zhang X R, Song Y L, Wang C H 2008 Opt. Commun. 218 5448
- [16] Lang J H, Li X, Yang J H, Yang L L 2011 Appl. Surf. Sci. 257 9574
- [17] Minami T, Yamamoto T, Miyata T 2000 Thin Solid Films 366 63
- [18] Kaur R, Singh A V, Mehra R M 2004 Mater. Sci. Poland 22 201
- [19] Liu L, Yu P Y, Ma Z, Mao S S 2008 Phys. Rev. Lett. 100 127203
- [20] Seo S Y, Lee S, Park H D, Shin N, Sohn K S 2002 J. Appl. Phys. 92 5248
- [21] Bae J S, Jeong J H, Yi S S, Park J C 2003 Appl. Phys. Lett. 82 3629

- [22] Garcia-Murillo A, Luyer C L, Garapon C 2002 Opt. Mater. 19 161
- [23] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 1999 J. Electroanal Chem. 473 250
- [24] Vanderbilt D 1990 Phys. Rev. B 41 7892
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865

[26] Guan L, Li Q, Zhao Q X, Guo J X, Zhou Y 2009 Acta Phys. Sin. 58 5634 (in Chinese) [关丽, 李强, 赵庆勋, 郭建新, 周阳 2009 物理学报 58 5634]

- [27] Deng S H, Duan M Y, Xu M, He L 2011 Physica B 406 2314
- [28] Shen X C 1992 The Optical Properties of Semiconductor (Beijing: Science Press) p24 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光学性质 (北京: 科学出版社) 第 24 页]
- [29] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 Acta Phys. Sin. 56 5359 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 沈益斌, 陈青云, 丁迎春, 祝文军 2007 物理学报 56 5359]
- [30] Zhang X D, Guo M L, Li W X, Liu C L 2008 J. Appl. Phys. 103 063721
- [31] Lan W, Liu Y P, Zhang M, Wang B, Yan H, Wang Y Y 2007 *Mater*. *Lett.* **61** 2262
- [32] Anomalous E B 1954 Phys. Rev. 93 632
- [33] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhang Y Z, Zhu L P, He H P, Zhao B H 2007 J. Appl. Phys. 101 083705

First principles study on the electronic and optical properties of ZnO doped with rare earth*

Li Hong-Lin¹⁾ Zhang Zhong^{1)†} Lü Ying-Bo²⁾ Huang Jin-Zhao¹⁾ Zhang Ying¹⁾ Liu Ru-Xi¹⁾

(School of Physics and Technology, University of Jinan, Jinan 250022, China)
 (School of Space Science and Physics, Shandong University at Weihai, Weihai 264209, China)
 (Received 9 May 2012; revised manuscript received 26 September 2012)

Abstract

In this paper we use first-principles full potential linearized augmented plane wave method to investigate the band structure, density of states as well as the optical properties of ZnO, intrinsic and doped separately with Er and Gd. We find that dut to the carriers contributed by the introduced impurity atoms of rare earth (RE), the electrical conductivity of the system is improved and the Fermi level has an upward shift to the conduction band. The data show that due to the doping of RE, there appear the new electron occupied states around the Fermi level. This is formed by the states of Er-4f and Gd-4f. Meanwhile, intrinsic ZnO and doped structures are obviously different. For the optical properties, the absorption coefficient and reflectivity of rare earth doped ZnO are higher than those of intrinsic ZnO in visible region and the energy loss spectra of RE doped ZnO structure present red-shift.

Keywords: ZnO, rare earth, doping, first principles

PACS: 71.15.Ap, 78.40.Fy, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.62.047101

^{*} Project supported by the Development of Science and Technology Project in Shandong Province, China (Grant No. 2009GG2003028) and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104114).

[†] Corresponding author. E-mail: ss_zhangz@ujn.edu.cn