

V高掺杂ZnO最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究*

郭少强 侯清玉[†] 赵春旺 毛斐

(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

(2013年12月17日收到; 2014年1月7日收到修改稿)

对于V高掺杂ZnO, 当摩尔分数为0.0417—0.0625时, 随着掺杂量的增加, 吸收光谱出现蓝移减弱和蓝移增强两种不同实验结果均有文献报道. 采用密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 构建未掺杂ZnO单胞模型、V高掺杂 $Zn_{1-x}V_xO$ ($x = 0.0417, 0.0625$)两种超胞模型, 采用GGA+ U 方法计算掺杂前后体系的形成能、态密度、分波态密度、磁性和吸收光谱. 结果表明, 当V的掺杂量(原子含量)为2.083%—3.125%时, 随着V掺杂量增加, 掺杂体系磁矩增大, 磁性增强, 并且掺杂体系体积增加, 总能量下降, 形成能减小, 掺杂体系更稳定, 同时, 掺杂ZnO体系的最小光学带隙增宽, 吸收带边向低能级方向移动. 上述计算结果与实验结果一致.

关键词: V高掺杂ZnO, 光学带隙, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.63.107101

1 引言

ZnO是一种新型的直接宽带隙半导体材料, 其晶格常数与GaN晶格常数非常接近, 室温下ZnO带隙宽度约为3.37 eV^[1]. 在光电、压电、热电、铁电等方面ZnO都具有优异的性能, 尤其是其激子的结合能为60 meV^[2], 具有高效的激子复合发光特点. 因此, ZnO半导体被公认为是下一代紫外光和蓝光发射电子器件最具有潜力的功能材料之一. ZnO作为一种新型的宽带隙半导体材料, 已受到研究者的广泛关注^[3-6].

迄今为止, 在实验方面, 关于单掺ZnO的光电性能研究比较广泛. Lin等^[7]采用脉冲直流磁控溅射法研究Cr-V共掺对ZnO:Al化学性能和热稳定性的影响, 结果表明, Cr-V共掺有助于增加ZnO薄膜的耐化学性和热稳定性, 随着Cr-V共掺浓度的增加, 掺杂体系的吸收带边向低能级方向

移动, 从而导致光学带隙减小. Krithiga和Chandrasekaran^[8]采用双烧结陶瓷法制备了不同浓度的V掺杂ZnO纳米棒, 结果表明, 随着V掺杂量增加, ZnO带隙宽度变窄. Mhamdi等^[9]采用喷雾热分解法研究了V掺杂ZnO的光学性质, 结果表明, 当V的掺杂量(原子含量)为1%—5%时, 掺杂体系光学带隙为3.1—3.2 eV. Tahir等^[10]采用加热退火法研究了V掺杂ZnO纳米颗粒的光学性质和磁性, 结果表明, 随着V掺杂浓度增加, 掺杂体系的带隙宽度变宽、磁性增强. Singh和Rao^[11]采用溶胶凝胶法研究了V离子掺杂ZnO的光学性质, 结果表明, 当二价V离子掺杂摩尔数为0.01时, 掺杂体系的吸收带边位于波长560 nm处.

目前, 在理论计算方面, 关于单掺ZnO的光电性能研究也比较广泛. Wang等^[12]用第一性原理分别研究了V单掺、V掺杂氧空位及V掺杂锌空位对ZnO电子结构和磁性的影响. 文献^[12]的研究结果表明: V掺杂ZnO体系的磁性主要来源于V原

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 51261017)、教育部“春晖”计划和内蒙古自治区高等学校科学研究计划(批准号: NJZZ13099)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

子释放的电子; 在V掺杂氧空位体系中, 氧空位对掺杂体系费米能级附近峰顶的影响不大; 在V掺杂锌空位体系中, 锌空位使ZnO费米能级与峰顶之间的宽度变宽, 峰顶大幅度下降. 侯清玉等^[13]研究了Ga高掺杂对ZnO的最小光学带隙和吸收光谱的影响, 结果表明, 当Ga掺杂量(原子含量)为2.08%—6.25%时, 随着Ga掺杂量增加, 掺杂体系的能量增大, 同时, 最小光学带隙变宽, 吸收带边向高能方向移动. Hu等^[14]用第一性原理研究了ZnS的电子结构和光学性质, 结果表明, 闪锌矿和纤锌矿两种结构的ZnS均为直接带隙, 当压力大于20.5 GPa(27 GPa)时, 闪锌矿型ZnS(纤锌矿型ZnS)转化为间接带隙半导体. 桂青凤等^[15]用第一性原理分别研究了(V, N)单掺或双掺对ZnO电子结构和光催化性能的影响, 结果表明, 双掺体系结构均比单掺体系结构更稳定, 可见光区域内双掺体系均比单掺体系有更明显的光吸收现象. Zhang等^[16]用第一性原理研究了V掺杂ZnO的磁性, 结果表明, 掺杂ZnO具有较大的磁矩(2.87 μ_B), 且磁性源于V 3d轨道与O 2p轨道的杂化作用. 尽管在国内外V掺杂对ZnO光电性能影响的研究有一定的进展, 但是V高掺杂对ZnO吸收光谱影响的研究仍存在分歧. 文献^[17]的实验结果表明, 当V掺杂量(原子含量)为2.083%—3.125%时, 随着掺杂量增加, 掺杂体系光学带隙变窄, 吸收光谱蓝移减弱. 该结论与文献^[18, 19]的结论相悖. 由于晶体具有周期性, 本文采取与文献^[17—19]相近的V高掺杂浓度, 利用第一性原理对掺杂体系ZnO的最小

光学带隙和吸收光谱进行了研究, 所得到的计算结果与实验结果^[18, 19]符合. 这对利用V掺杂ZnO设计和制备新型短波长光学器件具有一定的理论指导意义.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

理想的ZnO晶体是六方纤锌矿结构, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v}^4 , 单胞由两个六方密堆积结构格子沿 c 轴平移套构而成, 晶格参数 $a = b = 0.3249$ nm, $c = 0.5205$ nm. 分别采用未掺杂ZnO ($1 \times 1 \times 1$)单胞模型、一个V原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$ ($3 \times 2 \times 2$)超胞模型、一个V原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$ ($2 \times 2 \times 2$)超胞模型(图1)进行计算. 三个模型对应的V掺杂量(原子含量)分别为0%, 2.083%和3.125%, 对应的摩尔分数分别为0, 0.0417和0.0625.

2.2 计算方法

本文采用CASTEP(MS6.0)软件中密度泛函理论(DFT)框架下的广义梯度近似(GGA)平面波赝势方法^[20—22], 用Perdew, Burke和Ernzerhof提出的PBE泛函描述交换-相关能, 分别对未掺杂ZnO单胞、 $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$ 超胞模型进行了几何结构优化和能量计算. 几何结构

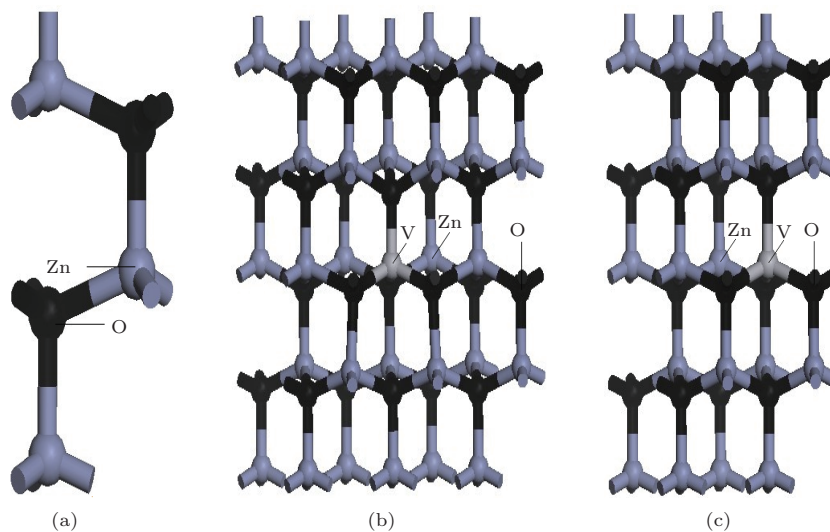


图1 计算所采用的模型 (a) 未掺杂ZnO ($1 \times 1 \times 1$)单胞模型; (b) 一个V原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$ ($3 \times 2 \times 2$)超胞模型; (c) 一个V原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$ ($2 \times 2 \times 2$)超胞模型

优化时,把平面波能量的精度设为平均每个原子 1.0×10^{-5} eV;作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm,公差偏移为 1.0×10^{-4} nm,内应力不大于 0.1 GPa;布里渊区 k 点的选取分别为 $9 \times 9 \times 6$ ($1 \times 1 \times 1$ 单胞), $3 \times 4 \times 2$ ($3 \times 2 \times 2$ 超胞) 和 $4 \times 4 \times 2$ ($2 \times 2 \times 2$ 超胞). 截断能为 340 eV,用于构建赝势的价电子组态分别为 Zn $3d^{10}4s^2$, V $3d^34s^2$ 和 O $2s^22p^4$. 计算能量时采用自旋极化处理电子,由于局域密度近似和 GGA 这两种方法通常低估了金属氧化物的带隙,我们采用一种有效提高过渡金属掺杂氧化物带隙的修正方法,如 GGA+ U ^[12,23-26],其中 U 是位库仑势 (Hubbard 模型),经尝试后发现,所有体系中 Zn 3d, O 2p 和 V 3d 的 U 值分别取 5.50, 8.00 和 8.50 eV 较合理. 本文在几何结构优化的基础上,对所有模型进行态密度和吸收光谱的计算.

3 结果和讨论

3.1 体系结构和稳定性分析

对 $Zn_{1-x}V_xO$ ($x = 0, 0.0417$ 和 0.0625) 模型进行几何结构优化,几何结构优化后的折合晶体参数、总能量 E 及形成能 E_f 列于表 1,计算得到掺杂前后 ZnO 的晶格参数与实验值^[27,28] 非常接近. V 的掺入对 ZnO 体系的体积 V 有一定的影响. 由量子化学理论可知:首先, V^{3+} 离子半径 (0.063 nm)

要比 Zn^{2+} 离子半径 (0.074 nm) 小得多,当离子半径小的 V^{3+} 取代离子半径大的 Zn^{2+} 时,晶体体积应该减小;其次,因替位掺杂,使 V^{3+} 离子多余电荷之间相互排斥作用增大,从而引起体积增大^[29]. 由于后者作用大于前者,因此在两种因素影响下,掺杂后体积增大. 同时,体系的折合总能量越小,结构越稳定.

目前,有实验研究工作^[30] 指出,当 V 掺杂量 (摩尔分数) 达到 10% 时,掺杂体系趋向非晶态,发生结构相变. 本文之所以选取 V 掺杂量 (原子含量) 为 2.08%—3.125% ($x = 0.0417$ — 0.0625),是因为此时 V 掺杂量 (摩尔分数) 不超过 10% 临界值,掺杂体系的结构不会发生相变,满足本文限定的 ZnO 为六方纤锌矿结构要求,以及解决文献^[17] 与文献^[18, 19] 之间在此掺杂量范围内有争议的吸收光谱问题.

形成能 E_f 可说明 V 掺杂对 ZnO 体系结构稳定性的影响, E_f 的表达式^[31] 为

$$E_f = E_{ZnO:V} - E_{ZnO} - E_V + E_{Zn}, \quad (1)$$

其中, $E_{ZnO:V}$ 是掺 V 后的体系总能量, E_{ZnO} 是与掺杂体系相同大小的纯 ZnO 超胞体系总能量, E_V 和 E_{Zn} 分别是 V 原子和 Zn 原子的总能量,形成能计算结果列于表 1. 从表 1 可以看出,随着掺杂浓度增加,体系形成能减小,掺杂更容易,结构更稳定.

表 1 几何结构优化后 $Zn_{1-x}V_xO$ ($x = 0, 0.0417, 0.0625$) 模型的折合晶体参数、总能量及形成能

	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	E/eV	E_f/eV	数据来源
ZnO	0.3249	0.3249	0.5205	0.04759	-4292.37	—	本文
	0.3250	0.3250	0.5210	—	—	—	文献 ^[27]
$Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$	0.3300	0.3300	0.5333	0.05028	-4313.88	1.64	本文
	0.3251	0.3251	0.5333	—	—	—	文献 ^[28]
$Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$	0.3305	0.3305	0.5341	0.05049	-4324.66	1.44	本文
	0.3254	0.3254	0.5209	—	—	—	文献 ^[28]

3.2 布居值与键长分析

为了能够直观地分析 V 掺杂 ZnO 的掺杂机理,计算了掺杂后 ZnO 的布居值和键长,结果列于表 2. 布居值作为键强度的判断指标,反映了原子周围电子布居的分配^[32]. 布居值越大,共价键越强,相反,则离子键越强. 从表 2 可以看出,随

着掺杂量增加,不论平行于 c 轴 ($//c$) 方向还是垂直于 c 轴 ($\perp c$) 方向的 V—O 间布居值均增大,对应的 V—O 键长均变长. 这是由于 V 是多价元素 (+2, +3, +4, +5),随着掺杂量增加, V 离子多余电荷之间相互排斥作用增大. 因此,除了布居值的影响外,多余电荷之间相互排斥作用增强也是掺杂体系中 V—O 键长变长的主要原因之一. 结果表明,随着

V 掺杂量增加, 掺杂体系共价键增强、离子键减弱, 掺杂体系更稳定, 这与上述的稳定性分析相符合.

表2 掺杂体系的布居值和键长

类型	键	布居值	键长/nm
Zn _{0.9583} V _{0.0417} O	V—O (//c)	0.46	0.1863
	V—O (⊥c)	0.48	0.1866
Zn _{0.9375} V _{0.0625} O	V—O (//c)	0.47	0.1867
	V—O (⊥c)	0.49	0.1872

3.3 轨道电荷分析

为了分析V掺杂后ZnO的分波态密度分布和差分电荷密度分布的机理, 计算了掺杂后体系中O原子的2p轨道、Zn原子的3d和3p轨道、V原子的3d轨道的电荷分布, 结果列于表3. 从表3可以看出, 随着V掺杂量增加, 掺杂体系O原子的2p轨道电荷和V原子的3d轨道电荷减小, 而Zn原子的3d轨道电荷不变, Zn原子的3p轨道电荷增加. 这将从差分电荷密度分布和分波态密度分布分析中进一步获得验证.

表3 掺杂体系的轨道电荷分布

	O 2p/e	Zn 3p/e	Zn 3d/e	V 3d/e
Zn _{0.9583} V _{0.0417} O	5.110	0.673	9.980	2.920
Zn _{0.9375} V _{0.0625} O	5.106	0.678	9.980	2.910

3.4 掺杂前后ZnO差分电荷密度分析

为了讨论V掺杂后体系中原子间相互作用以及成键情况, 我们计算了掺杂前后ZnO在(110)面的差分电荷密度分布, 结果如图2所示. 未掺杂纤锌矿ZnO中的Zn原子和O原子间电子云重叠与掺杂体系中的V原子和O原子间电子云重叠相比较, 发现掺杂体系V—O间电子云重叠明显高于未掺杂

ZnO的Zn—O间电子云重叠, 即掺杂体系的共价键增强, 离子键减弱. 比较图2(b)和(c)可知, 随着V掺杂量增加, V原子和Zn原子周围的电子云增强. 此计算结果与上述轨道电荷分析结果相符合.

3.5 高掺杂分析

几何结构优化后, Zn_{0.9583}V_{0.0417}O超胞和Zn_{0.9375}V_{0.0625}O超胞的杂质浓度分别约为 $1.66 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.48 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 文献[13]指出: 当掺入杂质浓度数量级为 $10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时为低掺杂; 当掺杂浓度数量级大于或等于 10^{18} cm^{-3} 时为高掺杂. 本文研究的两种掺杂模型的掺杂浓度均超过 10^{18} cm^{-3} 数量级, 可认为是高掺杂, 这为费米能级进入导带发生n型简并化提供了可能. 此结论将在后面的重正化分析中进一步获得验证.

3.6 未掺杂ZnO态密度分析

计算未掺杂ZnO单胞的总态密度和分波态密度, 结果如图3所示. 从图3可以看出, 价带取决于Zn 3d和O 2p的轨道杂化作用, 导带则由Zn 4s和O 2s的轨道杂化作用构成, 其中, 价带顶由O 2p轨道决定, 导带底由Zn 4s轨道决定. 带隙宽度为3.37 eV, 这与实验值[4]相符合. 取费米能级为能量零点(以下同).

3.7 V高掺杂ZnO重正化分析

图4(a)和(b)分别为Zn_{0.9583}V_{0.0417}O超胞和Zn_{0.9375}V_{0.0625}O超胞的总态密度, 由图4可知, 各掺杂体系的费米能级深入导带, ZnO导带底附近的量子态基本上已被电子所占据, 半导体发生了简并, 即高掺杂V是施主能级, 产生了所谓的Burstein-Moss移动, 从而使吸收带边向低能方向

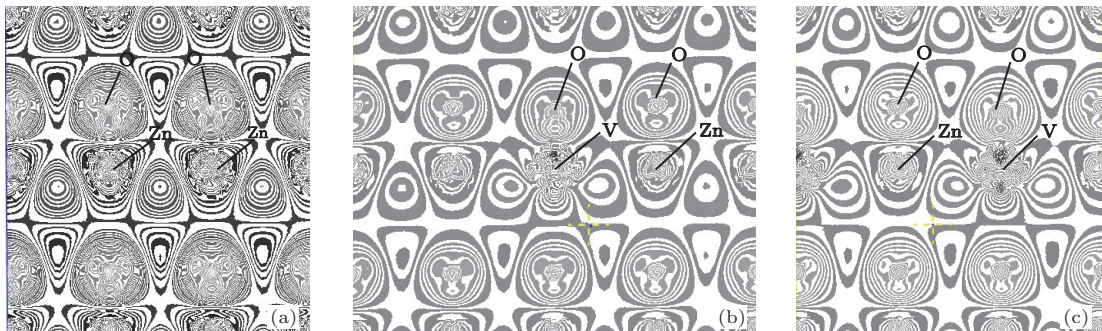


图2 掺杂前后ZnO在(110)面的差分电荷密度分布 (a) ZnO; (b) Zn_{0.9583}V_{0.0417}O; (c) Zn_{0.9375}V_{0.0625}O

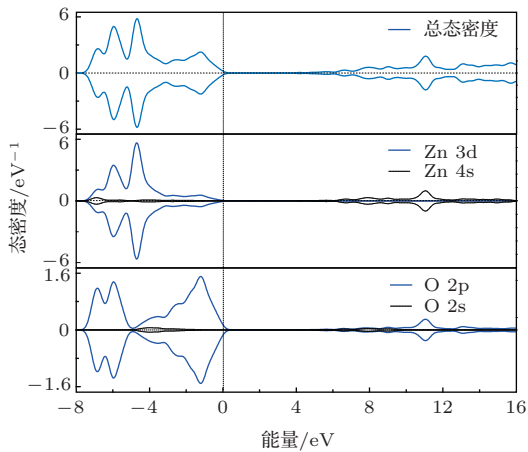


图3 未掺杂 ZnO 的总态密度和分波态密度

移动, 这与上述高掺杂分析相符合. $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$ 超胞和 $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$ 超胞分别在 -3.87 和 -4.20 eV 处产生杂质能带, 且杂质能带与价带相连形成新的杂质能带, 从而使价带的状态发生变化, 价带的尾部伸入到带隙中产生带尾效应. 比较 $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$ 超胞和 $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$ 超胞的总态密度可知, 当 V 掺杂量 (原子含量) 为 2.083%—3.125% 时, 随着掺杂量增加, 导带内占据电子数也相应增多, 电荷之间相互作用增强, Burstein-Moss 效应更显著, 从而使其最小光学带隙变宽 [13], 且与未掺杂 ZnO 相比, 最小光学带隙分别增加 0.50, 0.83 eV. 此计算结果与最小光学带隙 (对于 n 型简并半导体而言, 最小光学带隙为价带顶到费米能级的宽度 [13]) 变宽的实验结果 [18,19] 相符合.

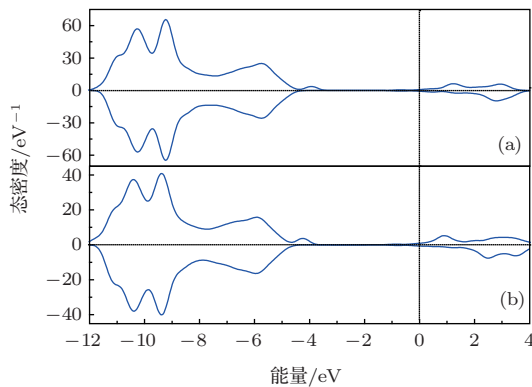


图4 两种 V 掺杂 ZnO 的总态密度 (a) $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$; (b) $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$

3.8 V 高掺杂 ZnO 分波态密度分析

根据上述重正化分析可知, 费米能级位置与价带顶位置决定了最小光学带隙的宽度. 在六方纤锌矿结构的 V 高掺杂 ZnO 中, 存在 p-d 轨道

排斥作用和 p-p 轨道相互作用. 根据成键和反键理论可知, p-d 轨道排斥效应使价带向高能方向移动, p-p 轨道相互作用使价带向低能方向移动. 图 5 (a) 和 (b) 分别给出了 $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$ 超胞和 $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$ 超胞的分波态密度. 从图 5 可以看出, 当 V 掺杂量 (原子含量) 为 2.083%—3.125% 时, 参与 p-p 轨道相互作用的 Zn 3p 轨道电子增加 (这与上述轨道电荷分析相一致), p-p 轨道相互作用增强, 同时, 参与 p-d 轨道排斥作用的 O 2p 和 V 3d 轨道电子减少, p-d 轨道排斥效应减弱. 因此, 随着 V 掺杂量增加, 价带顶下移 (价带顶仍由 O 2p 态决定), 即掺杂体系的最小光学带隙变宽, 这与上述重正化分析相一致.

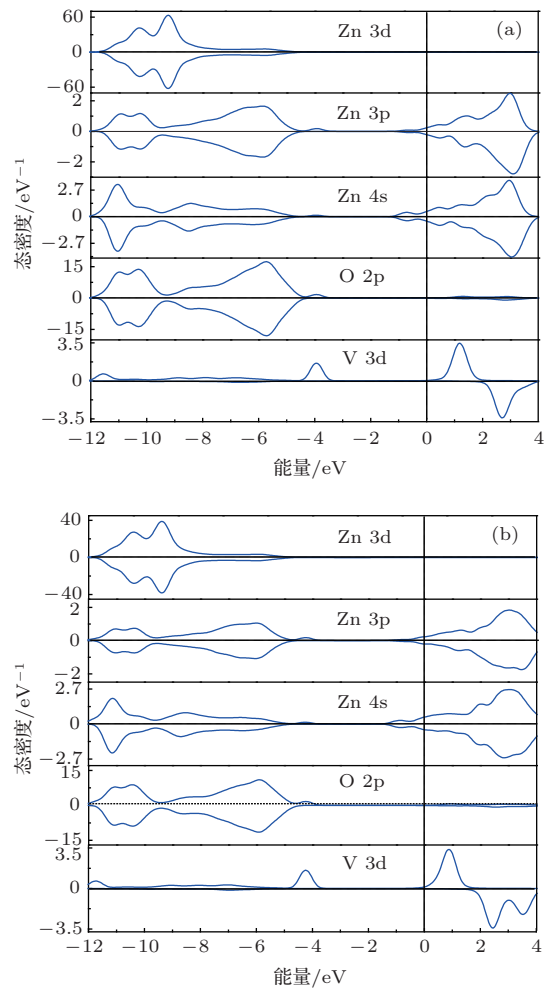


图5 两种 V 掺杂 ZnO 的分波态密度 (a) $Zn_{0.9583}V_{0.0417}O$; (b) $Zn_{0.9375}V_{0.0625}O$

3.9 磁性分析

由图 3 可知, 未掺杂 ZnO 中自旋向上的和自旋向下的电子数量相等, 自旋磁矩相互抵消, 从而不显磁性 [33]. 由图 4 可知, 总态密度产生不对

称, 自旋向上的电子多于自旋向下的电子, 掺杂体系产生了磁矩. 计算得到 $\text{Zn}_{0.9583}\text{V}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的磁矩分别为 $2.04 \mu_{\text{B}}$ 和 $2.06 \mu_{\text{B}}$. 结果表明, 随着 V 掺杂量增加, 掺杂体系磁性增强, 这与文献 [10] 的实验结果所显示的变化趋势相符合. 由图 5 可知, V 掺杂 ZnO 体系的磁性来自价带顶 V 3d 轨道与 O 2p 轨道的杂化作用, 这与实验结果 [34] 相符合.

3.10 吸收光谱分析

吸收光谱是研究半导体材料光学性质的一个重要方面. 本文计算了未掺杂 ZnO 和两种 V 高掺杂的 $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ($x = 0.0417, 0.0625$) 超胞的吸收光谱, 结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 当 V 掺杂量 (原子含量) 为 2.083%—3.125% 时, 掺杂体系 ZnO 的吸收光谱蓝移增强. 此计算结果与上述最小光学带隙分析结果相符合, 也与实验结果 [18,19] 相一致. 因此文献 [17] 的实验结果值得商榷.

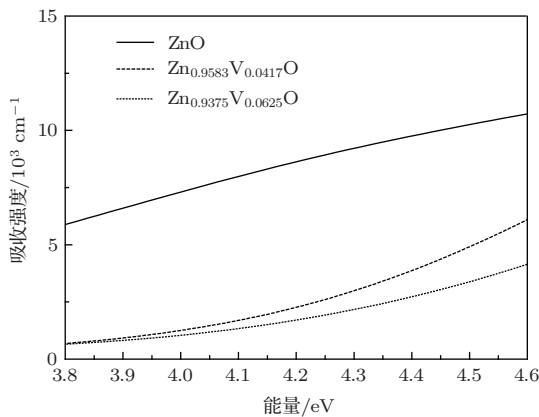


图 6 掺杂前后 ZnO 的吸收光谱

4 结 论

本文采用 DFT 的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了未掺杂纤锌型 ZnO 及两种不同 V 高掺杂的 $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ($x = 0.0417, 0.0625$) 超胞的态密度、磁性和吸收光谱. 计算结果表明, 采用 GGA+U 方法, 通过对 U 值进行合理的修正, 使得掺杂前后 ZnO 的最小光学带隙与实验值相接近. 在本文限定的 V 高掺杂量范围内, 随着 V 掺杂量增加, 掺杂体系磁性增强、体系体积增加、总能量下降、形成能减小、掺杂更容易、掺杂体系结构更稳定、掺杂体系最小光学带隙变宽、吸收光谱蓝移更显著, 此计算结果与实验结果 [18,19] 相一致. 这对利用 V 掺杂 ZnO

设计和制备短波长光学器件具有一定的理论指导作用.

参考文献

- [1] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koizumi H, Segawa Y 1988 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [3] Guang L, Li Q, Zhao Q X, Guo J X, Zhou Y, Jin L T, Geng B, Liu B T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5624 (in Chinese) [关丽, 李强, 赵庆勋, 郭建新, 周阳, 金利涛, 耿波, 刘保亭 2009 物理学报 **58** 5624]
- [4] Liu X C, Ji Y J, Zhao J Q, Liu L Q, Sun Z P, Dong H L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4925 (in Chinese) [刘小村, 季燕菊, 赵俊卿, 刘立强, 孙兆鹏, 董和磊 2010 物理学报 **59** 4925]
- [5] Li H L, Zhang Z, Lü Y B, Huang J Z, Zhang Y, Liu R X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 047101 (in Chinese) [李泓霖, 张仲, 吕英波, 黄金昭, 张英, 刘如喜 2013 物理学报 **62** 047101]
- [6] Thienprasert J T, Rujirawat S, Klysubun W, Duenow J N, Coutts T J, Zhang S B, Look D C, Limpijumnong S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 055502
- [7] Lin Y C, Chang C H, Shen C H, Wang P W, Lee Y C 2010 *Thin Solid Films* **518** 6055
- [8] Krithiga R, Chandrasekaran G 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 4610
- [9] Mhamdi A, Boukhachem A, Madani M, Lachheb H, Boubaker K, Amlouk A, Amlouk M 2013 *Optik* **124** 3764
- [10] Tahir N, Hussain S T, Usman M, Hasanain S K, Mumtaz A 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8506
- [11] Singh S, Rao M S R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045210
- [12] Wang Q B, Zhou C, Wu J, Lü T 2013 *Opt. Commun.* **297** 79
- [13] Hou Q Y, Dong H Y, Ma W, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 157101 (in Chinese) [侯清玉, 董红英, 马文, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 157101]
- [14] Hu C E, Zeng Z Y, Cheng Y, Chen X R, Cai L C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3867
- [15] Gui Q F, Cui L, Pan J, Hu J G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087103 (in Chinese) [桂青凤, 崔磊, 潘靖, 胡经国 2013 物理学报 **62** 087103]
- [16] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yun J N 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 016105
- [17] El Mir L, Ghribi F, Hajiri M, Ben Ayadi Z, Diessas K, Cubukcu M, von Bardeleben H J 2011 *Thin Solid Films* **519** 5787
- [18] Wang L W, Meng L J, Teixeira V, Song S G, Xu Z, Xu X R 2009 *Thin Solid Films* **517** 3721
- [19] Luo J T, Zhu X Y, Fan B, Zeng F, Pan F 2009 *J. Phys. D* **42** 115109
- [20] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [21] Ska K Z 2001 *Thin Solid Films* **391** 229
- [22] Yan Y, AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204
- [23] Wu L, Hou T J, Wang Y, Zhao Y F, Guo Z Y, Li Y Y, Lee S T 2012 *J. Alloys Compd.* **541** 250

- [24] García A G, Pérez W L, Hernández R G 2013 *Solid State Commun.* **64** 68
- [25] Dunne P, Uhlemann M, Gebert A, Schultz L 2012 *ECS Transactions* **45** 97
- [26] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 107
- [27] Vogel D, Krüger P, Pollmann J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R14316
- [28] Karamat S, Rawat R S, Lee P, Tan T L, Ramanujan R V, Zhou W 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2309
- [29] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu-Mihaila D, Teodorescu V S 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 675
- [30] Wei L 2007 *M. S. Dissertation* (Kaifeng: Henan University) p64 (in Chinese) [魏凌 2007 硕士学位论文 (开封: 河南大学) 第 64 页]
- [31] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [32] Mulliken R S 1995 *J. Chem. Phys.* **23** 1833
- [33] Huang K 2008 *Solid State. Phys.* (Beijing: Higher Education Press) pp422–426 (in Chinese) [黄昆 2008 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 422—第 426 页]
- [34] Wang Q, Sun Q, Puru J, Zheng H, Note R, Kawazoe Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 063116

First principles study of the effect of high V doping on the optical band gap and absorption spectrum of ZnO*

Guo Shao-Qiang Hou Qing-Yu[†] Zhao Chun-Wang Mao Fei

(College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(Received 17 December 2013; revised manuscript received 7 January 2014)

Abstract

Nowadays, the studies on optical band gap and absorption spectrum of V doped ZnO have presented two distinctly different experimental results, that is, the blue shift increases and decreases when the mole fraction of impurity increases in a range from 0.0417 to 0.0625. To solve this contradiction, according to the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential of the density functional theory, we set up models for a pure ZnO cell and two supercells of $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ($x = 0.0417, 0.0625$) to calculate the total density of state, partial density of state, magnetism and absorption spectrum through using the method of GGA+ U . The calculation results indicate that with the doping amount increasing from 2.083 at% to 3.125 at%, the magnetic moment of doping system increases and magnetism augments, too. Moreover, the volume of doping system increases, the total energy decreases and the formation energy becomes lower, thereby making the system more stable. Meanwhile, its optical band gap becomes wider, and the absorption spectrum shifts toward low energy. The calculation results are consistent with the experimental data.

Keywords: V heavy doping ZnO, optical band gap, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.63.107101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017), the “Chunhui” Program of Ministry of Education, China, and the Scientific Research Program of Institution of Higher Education of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZZ13099).

[†] Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com