

V高掺杂量对ZnO(GGA+ U)导电性能和吸收光谱影响的研究*

侯清玉[†] 吕致远[‡] 赵春旺

(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

(2014年5月10日收到; 2014年6月6日收到修改稿)

目前, 在V高掺杂ZnO中, 当V掺杂量摩尔数为0.03125—0.04167的范围内, 掺杂量越增加, 电阻率越增加或越减小的两种实验结果均有文献报道. 为解决这个矛盾, 本文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, V高掺杂的 $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ($x = 0.03125, 0.04167$) 两种超胞模型, 首先, 对所有体系进行几何结构优化, 在此基础上, 采用GGA+ U 的方法, 计算所有体系的能带结构分布、态密度分布、吸收光谱分布. 结果表明, 当掺杂量摩尔数为0.03125—0.04167的范围内, V掺杂量越增加, 掺杂体系体积越增加, 总能量越下降, 形成能越减小, 掺杂体系越稳定, 相对电子浓度越减小, 迁移率越减小, 电导率越减小, 最小光学带隙越增加, 吸收光谱蓝移越显著. 计算结果与实验结果相一致.

关键词: V高掺杂ZnO, 电导率, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.63.197102

1 引言

ZnO是直接宽带隙氧化物半导体材料, 激子结合能为60meV, 室温下带隙宽约为3.37 eV^[1]. 与氮化镓(GaN)的带隙宽相近. ZnO在光电、压电、热电、铁电等方面都具有优异的性能, 已受到研究者的广泛关注^[2-8].

迄今为止, 在实验方面, V掺杂ZnO的光电磁性能研究比较广泛, Lin等^[9]采用脉冲直流磁控溅射法研究Cr-V共掺对AZO(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, 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, 导致光学带隙减小. Krithiga等^[10]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, V掺杂量越增加, ZnO带隙宽度越变窄.

Mhamdi等^[11]采用喷雾热分解法研究了V掺杂ZnO的光学性质, 结果表明, 掺杂量为1at%—5at%的范围内, 掺杂体系光学带隙为3.1—3.2 eV. Tahir等^[12]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, V掺杂浓度越增加, 掺杂体系的带隙宽度越变宽、磁性越强. Singh等^[13]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, V掺杂ZnO的光电磁性能研究也比较广泛, Wang等^[14]用第一性原理分别研究了V单掺、掺V与氧空位及掺V与锌空位对ZnO电子结构和磁性的影响, 结果表明, V掺杂ZnO体系的磁性主要来源于V原子释放的电子. V掺杂氧空位在ZnO中, 氧空位对掺杂体系费米能级附近峰顶的影响不大; V掺杂锌空位在ZnO中, 锌空位使其费米能级与峰顶之间的宽度变宽, 峰顶

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

[†] 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com

[‡] 通讯作者. E-mail: zyuanyuanlv@163.com

大幅度下降. 桂青凤等^[15]用第一性原理分别研究了(V, N)单掺或双掺ZnO电子结构和光催化性质的影响, 结果表明, 双掺体系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 $2.87\mu_B$, 且磁性源于V-3d轨道与O-2p轨道的杂化作用. 尽管V掺杂对ZnO光电性能影响的研究在国内外有一定的进展, 但是, V高掺杂对ZnO导电性能影响的研究仍存在分歧. 文献^[17]实验指出, 当V掺杂量摩尔数为0.03125—0.04167的范围内, 掺杂量越增加, 掺杂体系电阻率越小. 该结论与文献^[18]的结论相悖. 由于晶体具有周期性, 本文采用与文献^[17, 18]相近的V高掺杂浓度范围内, 对掺杂体系ZnO的光电性能用第一性原理进行了探究, 计算结果与实验结果^[18]相符合. 这对V掺杂在ZnO中, 为设计和制备稳定低阻的新型半导体器件和吸收短波光学器件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. 计算分别采用未掺杂ZnO($1 \times 1 \times 1$)单胞模型; 一个V原子替换一个Zn原子的($2 \times 2 \times 4$)超胞模型; 一个V原子替换一个Zn原子的($3 \times 2 \times 2$)超胞模型. 对应的原子百分比分别为0at%, 1.5625at%和2.0833at%; 对应的摩尔数分别为0, 0.03125和0.04167.

2.2 计算方法

本文采用CASTEP(MS6.0)软件中的密度泛函理论(density functional theory, DFT)框架下的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)平面波赝势方法^[19–21], 用PBE泛函描述. 分别对未掺杂ZnO单胞、 $Zn_{0.96875}V_{0.03125}O$ 和 $Zn_{0.95833}V_{0.04167}O$ 超胞模型进行了几何结构优化和能量计算. 几何结构优化时, 把平面波能量的精度设为 1.0×10^{-5} eV/atom; 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), $4 \times 4 \times 1(2 \times 2 \times 4$ 超胞)和 $3 \times 4 \times 2(3 \times 2 \times 2$ 超胞). 能量截断半径为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 $2s^22p^4$. 计算能量时电子采用自旋极化处理, 由于LDA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 值^[22–24], 其中 U 是位库仑势(Hubbard), U 值经尝试后发现, 所有体系中Zn-3d, O-2p和V-3d分别取8.00, 8.00和8.50 eV较合理. 本文在几何结构优化的基础上, 对所有模型进行能带结构分布和态密度分布和吸收光谱的计算.

3 结果和讨论

3.1 体系结构和稳定性分析

对 $Zn_{1-x}V_xO$ ($x = 0, 0.03125$ 和 0.04167)模型进行几何结构优化, 几何结构优化后的折合晶格参数和总能量及形成能见表1所示, 计算得出掺杂前后ZnO的晶格参数与实验值^[25,26]非常接近. V的掺入对ZnO体系体积有一定的影响, 由量子化学理论知道, 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+} 离子多余正电荷之间相互排斥作用增大, 引起体积增大^[27], 由于后者作用大于前者, 因此两种因素影响下, 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, 有实验研究工作指出^[28], 当掺入V的掺杂量达到10 mol%时, 掺杂体系趋向非晶态, 发生结构相变. 本文之所以选取V掺杂量在1.5625at%—2.0833at%(摩尔数为0.03125—0.04167)的范围内进行探究, 是因为V掺杂量不超过10 mol %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]之间在此掺杂量范围内有争议的导电性能问题和吸收光谱的变化规律.

形成能 E_f 可说明V掺杂对ZnO体系结构稳定性和掺杂难易程度的影响, E_f 的表达式^[29]为

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

表1 几何结构优化后 $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.03125$ 和 0.04167) 模型的折合晶体参数和总能量及形成能

类型	$a, b, c/\text{nm}$		V/nm^3	E/eV	E_f/eV
	本文工作	文献	本文工作	本文工作	本文工作
ZnO	$a = 0.3249$	$a = 0.3249$ [25]	0.04759	-4294.55	
	$c = 0.5205$	$c = 0.5206$ [25]			
$\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$	$a = 0.3299$	$a = 0.3253$ [26]	0.04818	-4311.19	-0.57
	$c = 0.5324$	$c = 0.5209$ [26]			
$\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$	$a = 0.3300$	$a = 0.3251$ [26]	0.05028	-4313.88	-1.12
	$c = 0.5333$	$c = 0.5333$ [26]			

其中, $E_{\text{ZnO:V}}$ 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, 形成能计算结果见表1所示. 从表1可以看出, 掺杂量越增加, 体系形成能越减小, 掺杂越容易, 结构越稳定. 这与总能量分析结果相符合.

3.2 高掺杂电离杂质浓度分析

根据文献[30]报道知道, ZnO半导体莫特(Mott)相变(掺杂体系半金属化, 即高掺杂简并化)的临界浓度由以下公式来判断:

$$a_H n_c^{1/3} = 0.2, \quad (2)$$

其中, a_H 是波尔半径为 2.03 nm [31], n_c 是莫特(Mott)相变掺杂浓度. 把已知数据代入公式[2]中, 结果得出 $n_c = 9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 本文计算的两种 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的体浓度分别约为 $1.25 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $1.66 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 杂质浓度均是高掺杂的n型简并化(简并化后面有理论解释)半导体. 这在研究态密度分布和能带结构分布中进一步获得验证.

3.3 相对自由电子浓度和最小光学带隙分析

计算得出未掺杂ZnO单胞、 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的总态密度分布如图1(a), (b), (c)所示, 在图中能量零点为费米能级, 以下类同. VB表示价带, CB表示导带.

从图1(a)中看出, 未掺杂ZnO单胞的费米能级在价带顶附近, 按一般的定义, 费米能级在带隙的中部附近, 而CASTEP软件定义的费米能级在价带顶部, 即图中零点为费米能级[32]. 掺杂ZnO单胞+ U 值修正后, 未掺杂ZnO单胞的带隙宽度约

为 $E_g = 3.37 \text{ eV}$. 计算结果与实验结果[1,33]相符合. 结果表明, 未掺杂ZnO单胞+ U 值修正是合理的.

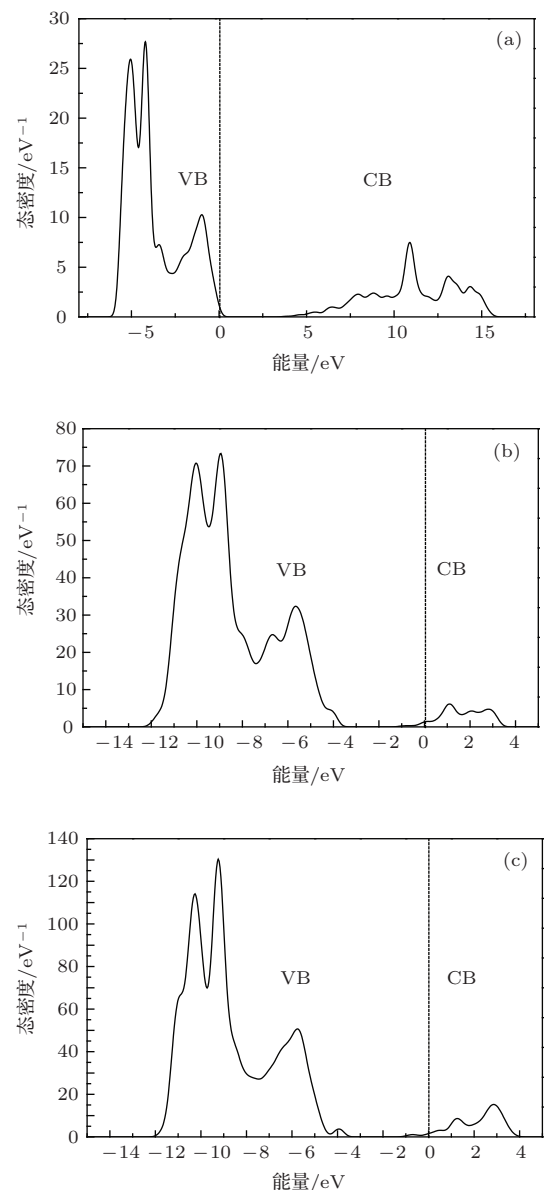


图1 总态密度分布 (a) 未掺杂ZnO; (b) $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$

+ U 值修正后, 根据图 1 (b), (c) 看出, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的费米能级进入导带 (这与上述高掺杂电离杂质浓度分析结果相符合) 的深浅程度不同, 两种导带中的相对自由电子浓度不同. 根据图 2 (b), (c) 导带内占据自由电子的部分用作图 OriginPro8.0 软件积分运算, 得到电子进入导带的相对自由电子浓度. 设 2(b), (c) 导带内相对电子浓度分别为 n_1 , n_2 . 计算结果分别约为 $1.39 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $1.67 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的相对自由电子浓度大于 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 超胞中的相对自由电子浓度, 即 $n_2 > n_1$. 结果表明, V 掺杂量越增加, 掺杂体系的相对自由电子浓度越增加.

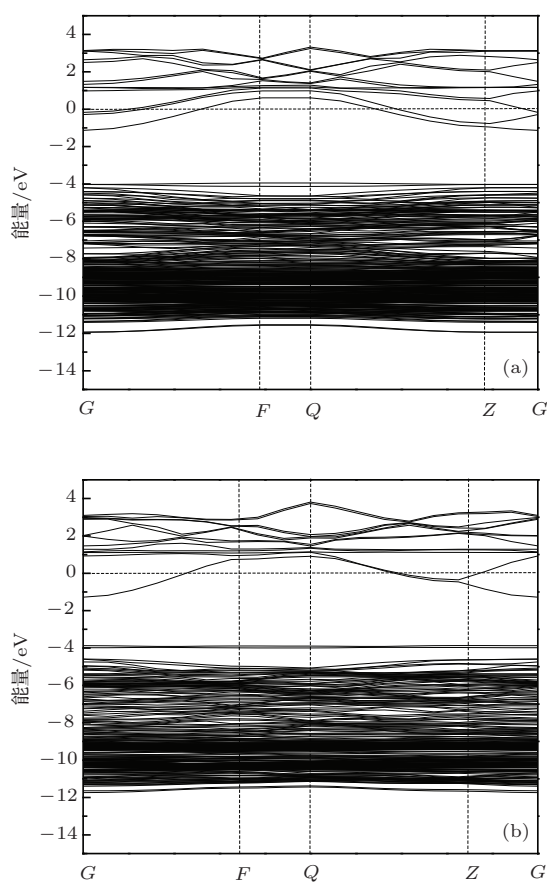


图2 能带结构分布 (a) $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$

为了说明用 GGA+ U 的方法修正掺杂体系的最小光学带隙宽度的合理性. 根据图 1 (b), (c) 看出, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的最小光学带隙宽度 (最小光学带隙宽度是指价带顶到费米能级的宽度 [34]) 分别约为 3.53 和 3.57 eV. 计算结果与实验结果 [18] 变化趋势相符合. 说明本文用 GGA+ U 的方法修正电子结构是

可靠的.

3.4 有效质量分析

+ U 值修正后, 计算得出 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的能带结构分布如图 2 (a), (b) 所示.

为了定量说明电子有效质量的大小关系, 由图 2 (a) 和 (b) 分别单独输出导带最底端的那一条能级, 用作图软件 OriginPro8.0 沿 G 方向求该曲线的二阶导数, 把已知数据和 h 普朗克常数代入电子有效质量公式 $m_n^* = \frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}$ 中, 那么, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的电子有效质量 m_{n1}^* 约为 $2.25 \times 10^{-31} \text{ kg}$; m_{n2}^* 约为 $2.37 \times 10^{-31} \text{ kg}$. 结果表明, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 超胞的电子有效质量小于 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的电子有效质量, 即, V 掺杂量越增加, 掺杂体系电子有效质量越增加 ($m_{n1}^* < m_{n2}^*$).

3.5 迁移率分析

由于第一性原理研究半导体的散射, 以电离杂质散射为主, 那么, 电离杂质散射的影响与掺杂浓度有关. 由于掺杂浓度越增加, 电子和电离杂质相遇而被散射的机会越增加. 设电离杂质浓度为 N_i , 电离杂质对载流子的散射概率为 P_i , 温度为 T , 三者的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2}, \quad (3)$$

由于平均自由时间 τ 和散射概率成反比关系, 则

$$\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}, \quad (4)$$

根据电子迁移率公式为

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}, \quad (5)$$

其中 μ_i 是电子迁移率, q 是基本电荷量, 那么, 有机结合 (4) 和 (5) 式, 把上述已知电离杂质浓度和电子有效质量代入 (5) 式中, 计算得出 $\mu_1/\mu_2 \approx 1.4$. 结果表明, V 掺杂量越增加, 掺杂体系电子迁移率越减小.

3.6 电导率分析

根据半导体物理学知道, 电子电导率公式为

$$\sigma_i = \frac{n_i q^2 \tau_i}{m_n^*}, \quad (6)$$

其中, n_i 是进入导带的相对自由电子浓度, m_n^* 是电子的有效质量. 令 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 超胞的电子电导率为 σ_1 ; $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的电子电导率为 σ_2 , 那么

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\frac{n_1 q^2 \tau_1}{m_{n1}^*}}{\frac{n_2 q^2 \tau_2}{m_{n2}}}, \quad (7)$$

把上面已知电子迁移率和相对自由电子浓度数据代入(7)式中得 $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \approx 1.17$. $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 超胞的电子电导率大于 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的电子电导率. 计算结果与实验结果^[18]相符合. 结果表明, V 掺杂量越减小, 掺杂体系电子电导率越增加. 然而文献^[17]的实验结果值得商榷.

3.7 电离能和 Bohr 半径分析

V 掺杂量越减小, 掺杂体系电子电导率越增加. 不妨从电离能和 Bohr 半径分析同样获得验证. 根据文献^[35]可知电子电离能和 Bohr 半径的表达式为

$$E_i = \frac{m_n^* E_o}{m_o \varepsilon_r^2}, \quad (8)$$

$$a = \frac{\varepsilon_r m_o a_o}{m_n^*}, \quad (9)$$

其中, m_o 是自由电子的质量, E_o 是类氢原子基态电子的电离能为 13.6 eV, ε_r 是 ZnO 的相对介电常数为 8.66^[36,37]. 从(8)和(9)式看出, 由于其他参数是常数, 电离能与电子有效质量成正比, Bohr 半径与电子有效质量成反比. 电子有效质量越小, 电离能越小, Bohr 半径越大, 形成 ZnO 的 n 型导电越容易. 根据(8)和(9)式以及有机结合 $m_{n1}^* < m_{n2}^*$ 可知, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 超胞电离能小于 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的电离能, Bohr 半径恰好相反. 结果表明, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 超胞更有利于获得 ZnO 的 n 型导电.

3.8 简并化分析

根据图 2(a), (b) 中分别发现, 二者的费米面都进入了导带. 根据半导体物理理论知道: 费米能级与导带能级重合或在导带底之上, 就说费米能级进入了导带, 说明 n 型掺杂水平很高, 以及导带底附近的量子态基本上已被电子所占据. 而导带底中的电子数目也很多, $f(E) \ll 1$ 的条件也

不能成立. 进入导带的电子产生量子效应, 满足费米分布, 遵循泡利不相容原理. 这时不能再应用波尔兹曼分布函数, 而必须用费米分布函数来分析导带中的电子统计分布问题. 这种情况称为载流子的简并化. 发生载流子简并化的半导体称为简并半导体. 研究表明, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞都是 n 型简并半导体. 这与上述高掺杂电离杂质浓度分析结果相符合.

3.9 分波态密度分析

为了进一步研究不同 V 掺杂量的条件下, 掺杂体系最小光学带隙变化的机理. 根据前面 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的最小光学带隙宽度分析知道, V 掺杂量越增加, 掺杂体系最小光学带隙宽度越变宽. 由于费米能级的位置与价带顶的位置决定了最小光学带隙的宽度. 费米能级的位置对于不同 V 掺杂量体系而言是定值, 那么, V 掺杂量越增加, 掺杂体系最小光学带隙宽度越变宽的机理可以从价带顶的位置变化来决定. 由于六方纤锌矿结构的 V 高掺杂 ZnO 中, 存在 p-d 排斥作用和 p-p 相互作用, 其中, 根据成键和反键理论知道, 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. 计算得出 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的分波态密度分布如图 3(a) 和 (b) 所示. 从图 3(a) 和 (b) 中可以看出, 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—

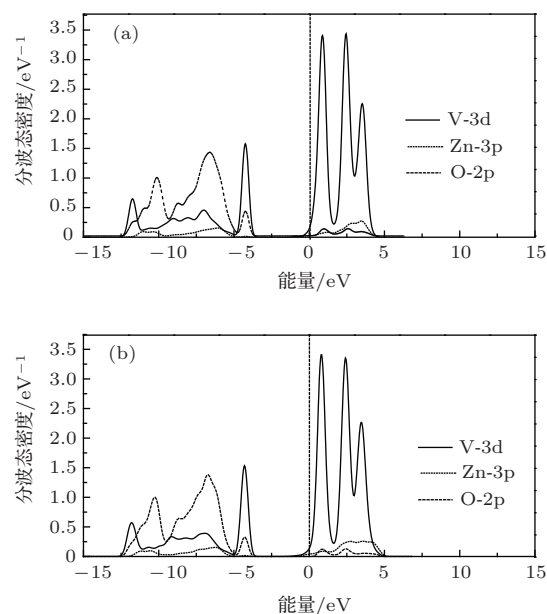


图 3 分波态密度分布 (a) $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$

0.04167 的范围内, 参与 p-p 相互作用的 Zn-3p 轨道电子增加, p-p 相互作用增强, 同时, 参与 p-d 排斥作用的 O-2p 和 V-3d 轨道电子减少, p-d 排斥效应减弱. 因此, V 掺杂量越增加, 掺杂体系价带顶越下移. 即掺杂体系的最小光学带隙越变宽, 这与下面重整化分析结果相一致. 与实验结果^[18]的变化趋势相符合.

3.10 重整化理论分析

从重整化理论分析知道, V 原子掺杂量越增加, 掺杂体系最小光学带隙越变宽的原因: 一方面是高浓度掺杂而产生所谓 Burstein-Moss 移动, 使光学吸收边向低能方向移动而使光学带隙加宽; 二是电荷之间相互作用产生多体效应或杂质及缺陷带之间的重叠使带隙变宽^[38]. 本文计算结果表明, 前者的作用大于后者, 所以总的效果是, V 掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙越变宽. 这与分波态密度分析结果相一致.

3.11 吸收光谱分析

计算得出纯的 ZnO, $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 超胞的吸收光谱分布如图 4 所示. 从图 4 中发现, V 掺杂量越增加, 掺杂体系吸收光谱蓝移越显著. 这一计算结果与 V 掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙越变宽的结果相符合, 与 Burstein-Moss 效应相符合, 与文献^[16]报道的实验结果相符合. 这对设计和制备 V 高掺杂对 ZnO 吸收短波光学器件有一定的理论参考价值.

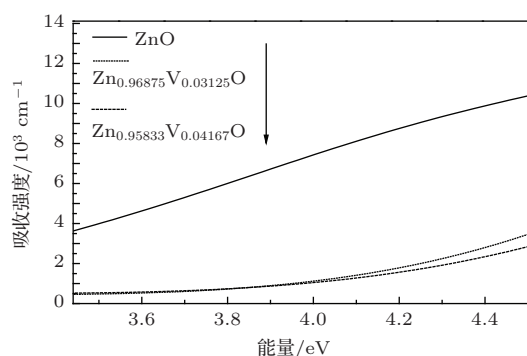


图 4 纯的与 V 不同掺杂量 ZnO 的吸收光谱分布图

4 结 论

采用第一性原理平面波超软赝势方法, +U 值分别计算未掺杂、 $\text{Zn}_{0.96875}\text{V}_{0.03125}\text{O}$ 和

$\text{Zn}_{0.95833}\text{V}_{0.04167}\text{O}$ 两种超胞的能带结构分布、态密度分布和吸收光谱分布, 结果得出如下结论:

- 1) 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—0.04167 的范围内, 掺杂体系都是 n 型简并半导体, 掺杂量越增加, 掺杂体系的稳定性越高.
- 2) 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—0.04167 的范围内, V 掺杂量越增加, 掺杂体系的相对自由电子浓度越增加.
- 3) 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—0.04167 的范围内, V 掺杂量越增加, 掺杂体系电子有效质量越增加.
- 4) 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—0.04167 的范围内, V 掺杂量越增加, 掺杂体系电子迁移率越减小.
- 5) 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—0.04167 的范围内, V 掺杂量越增加, 掺杂体系电子电导率越减小.
- 6) 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—0.04167 的范围内, V 掺杂量越减小, 掺杂体系电离能越小, Bohr 半径越大, 形成 ZnO 的 n 型导电越容易.
- 7) 当 V 掺杂量摩尔数为 0.03125—0.04167 的范围内, V 掺杂量越增加, 掺杂体系最小光学带隙越变宽, 吸收光谱蓝移越显著.

参考文献

- [1] Bae S Y, Na C W, Kang J H, Park J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2526
- [2] Badeker K 1907 *Ann. Phys. (Leipzig)* **22** 749
- [3] GLima D, Kim D H, Kim J K, Kwon O, Yang K J, Park K I, Kim B S, Park S M W, Kwak D J 2006 *Superlattice Microsc* **39** 107
- [4] Hao X T, Ma J, Zhang D H, Yang Y G, Ma H L, Cheng C F, Liu X D 2002 *Mat. Sci. Eng. B* **90** 50
- [5] Hao X T, Tan L W, Ong K S, Zhu F R 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 44
- [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] Hou Q Y, Li J J, Ying C, Zhao C W, Zhao E J, Zhang Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077103
- [8] Hou Q Y, Liu Q L, Zhao C W, Zhao E J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 057101 (in Chinese) [侯清玉, 刘全龙, 赵春旺, 赵二俊 2014 物理学报 **63** 057101]
- [9] Lin Y C, Chang C H, Shen C H, Wang P W, Lee Y C 2010 *Thin Solid Films* **518** 6055
- [10] Krithiga R, Chandrasekaran G 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 4610
- [11] Mhamdi A, Boukhachem A, Madani M, Lachheb H, Boubaker K, Amlouk A, Amlouk M 2013 *Optik* **124** 3764

- [12] Tahir N, Hussain S T, Usman M, Hasanain S K, Mumtaz A 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8506
- [13] Singh S, Ramachandra R M S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045210
- [14] Wang Q B, Zhou C, Wu J, Lü T 2013 *Opt. Commun.* **297** 79
- [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] Mir L E, Ghribi F, Hajiri M, Ayadi Z B, Djessas K, Cubukcu M, Bardeleben H J 2011 *Thin Solid Films* **519** 5787
- [18] Lovchinov K, Angelov O, Nichev H, Mikli V, Malinovska D D 2011 *Energy Procedia* **10** 282
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] Ska K Z 2001 *J. Thin Solid Films* **391** 229
- [21] Yanfa Y, AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204
- [22] 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
- [23] García A G, Pérez W L, Hernández R G 2013 *Solid State Commun* **64** 68
- [24] Dunne P, Uhlemann M, Gebert A, Schultz L 2012 *ECS Transactions* **45** 97
- [25] Vispute R D, Talyansky V, Choopun S, Sharma P P, Venkatesan T, He M, Tang X, Halpern J B, Spencer M G, Li Y X, Salamanca R L G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 348
- [26] Karamat S, Rawat R S, Lee P, Tan T L, Ramanujan R V, Zhou W 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2309
- [27] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu M D, Teodorescu V S 2004 *J Mat Sci* **39** 675
- [28] Wei L 2007 *Ms. D. 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]
- [29] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [30] Roth A P, Webb J B, Williams D F 1981 *Solid State Commun* **39** 1269
- [31] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [32] 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]
- [33] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
- [34] 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]
- [35] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *J. Phys. Rev. B* **73** 245212
- [36] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [37] Zhou C, Kang J 2004 *13th Proceedings of the International Conference on Semiconducting and Insulating Materials*, Beijing China, September 20-25, 2004 p-p81-84
- [38] Gu X Q, Zhu L P, Ye Z Z, Ma Q B, He H P, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **92** 343

Effects of V-heavy-doped ZnO on electric conductivity performance and absorption spectrum^{*}

Hou Qing-Yu[†] Lü Zhi-Yuan[‡] Zhao Chun-Wang

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

(Received 10 May 2014; revised manuscript received 6 June 2014)

Abstract

Nowadays, in the reports of V-heavy-doped ZnO, when the doping moles of V in the range of 0.03125 to 0.04167, there is a current controversy between the two experimental results, i.e. the conductivity may be increased or decreased as the doping content increases. To solve this contradiction, the undoped and the two different concentrations of heavy-doped V atoms in $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ($x = 0.03125, 0.04167$) compounds have been set up based on the first-principles plane wave ultra-soft pseudo potential method of density functional theory in this paper, then all three compounds are geometrically optimized, and on this basis the GGA+ U method is adopted to calculate the band structures, density of states, and the absorption spectrum. Results reveal that when the doping mole of V is in the range of 0.03125 to 0.04167, the volume doped system of the is increased as the total energy decreases; as the doping mole of V increases, the formation energy is reduced, the doping system is more stable, and the relative electronic concentration decreases, the migration rate and the conductivity are reduced; as the optical band gap is enlarged, the absorption spectrum blue shift is more significant. There are in agreement with the experimental results.

Keywords: V heavy doped to ZnO, conductivity, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.-m, 75.15.Mb, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.63.197102

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017), this work was also supported by The Ministry of Education “Spring sunshine” plan funding, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region (Grant No. NJZZ13099).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: zyuanlv@163.com