

GGA+ U 的方法研究Ag掺杂浓度对ZnO带隙和吸收光谱的影响*

许镇潮 侯清玉†

(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

(2015年2月9日收到; 2015年3月23日收到修改稿)

目前, 当Ag掺杂ZnO摩尔数为0.0208—0.0278的范围内, Ag掺杂对ZnO吸收光谱影响的实验研究均有文献报道, 但是, 有两种不同的实验结果, 掺杂体系吸收光谱红移或蓝移两种相悖的报道. 为了解决本问题, 本文采用自旋密度泛函理论(DFT)框架下的广义梯度近似(GGA+ U)平面波赝势方法, 构建三种 $Zn_{1-x}Ag_xO$ ($x = 0, x = 0.0278, x = 0.0417$)模型, 分别对所有模型进行几何结构优化和能量计算. 结果表明, 与纯的ZnO布居值和Zn—O的键长相比, 掺杂体系布居值减小、Ag—O键长增加、共价键减弱、离子键增强. 当Ag掺杂ZnO摩尔数为0.0278—0.0417的范围内, Ag掺杂量越增加、O原子2p轨道、Zn原子的4s, 3d轨道电荷数不变、Ag原子的5s轨道电荷数越增加、Ag原子的4d轨道电荷数越减小、掺杂体系晶格常数越增加、体积越增加、总能量越增加、稳定性越下降、形成能越下降、掺杂越难、掺杂体系的带隙越变窄、吸收光谱红移越显著. 计算结果与实验结果相一致. 并且合理解释了存在的问题. 这对设计和制备Ag掺杂ZnO体系的光催化剂有一定的理论指导作用.

关键词: Ag掺杂ZnO, 第一性原理, 电子结构, 吸收光谱

PACS: 71.15.Mb, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.64.157101

1 引言

ZnO是一种直接宽带隙半导体, 室温下带隙宽度为3.37 eV^[1], 激子结合能为60 meV, 对可见光是透明的, 是一种理想的短波长发光器件材料. 由于ZnO在压电和光电等方面的优良性质以及良好的化学稳定性, 引起了ZnO光电领域研究者的广泛关注^[2-5].

迄今为止, 在实验方面, Ag掺杂ZnO光电性能影响的研究比较广泛, Jin等^[6]通过水热法研究了纯的和Ag掺杂ZnO晶体的发光光谱, 结果表明, 当Ag掺杂摩尔数为0.0046—0.0097的范围内, 掺杂量越增加、掺杂体系吸收带边越向低能方向移动、带隙越变窄、发光光谱向长波长方向移动越显

著. Amornpitoksuk等^[7]在70 °C的温度条件下, 利用二水合醋酸锌与硝酸银在水溶液中直接反应制得Ag掺杂ZnO晶体粉末, 结果表明, 当掺杂量为0—1 mol%的范围内, Ag掺杂量越增加, 掺杂体系吸收光谱红移越显著. Jeong等^[8]以不同比例将AgNO₃的粉末与ZnO粉末混合, 通过磁控溅射法研究了Ag掺杂ZnO薄膜的光电性能, 结果表明, 当掺杂量为0—4 wt%的范围内, 掺杂量越增加、掺杂体系的电阻率越减小、光学带隙越变窄、吸收带边越红移. Badawy等^[9]通过溶胶-凝胶法研究了Ag掺杂ZnO薄膜的光催化活性, 结果表明, 当掺杂量为0—10 wt%的范围内, Ag掺杂量越增加, 掺杂体系光学带隙越变窄. Khan等^[10]通过溶胶-凝胶法研究了Ag掺杂ZnO薄膜的结构和光学性质, 结果表明, 当掺杂量为0 at%—1 at%的范围内, Ag掺

* 国家自然科学基金(批准号: 61366008)、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.

† 通信作者. E-mail: by0501119@126.com,

杂量越增加、掺杂体系光学带隙越变窄、吸收光谱红移越显著.

目前,在理论计算方面,对Ag掺杂ZnO光电性能影响的研究也比较广泛,Chai等^[11]利用密度泛函理论计算了Ag掺杂ZnO晶体的结构和光学性质,结果表明,Ag掺杂量越增加,掺杂体系吸收强度越增强.Zhang等^[12]利用基于密度泛函理论框架下的第一性原理超软赝势平面波方法,研究了Ag掺杂ZnO的电子结构和光学性质的计算,结果表明,Ag掺杂ZnO体系的带隙变窄.Li等^[13]利用非自旋密度泛函理论框架下的广义梯度近似(GGA)方法,计算了Ag掺杂ZnO的电子结构和光学性质,结果表明,当Ag掺杂量为2.08 mol%—4.16 mol%的范围内,Ag掺杂ZnO的吸收带边发生红移,Ag掺杂量越增加,吸收光谱红移越显著.Feng等^[14]利用第一性原理在自旋局域密度(LDA)近似计算了Ag和N共掺ZnO的电子结构和光学性质,结果表明,N掺杂量越增加,掺杂体系带隙宽度越变宽,而Ag单掺和Ag-N共掺ZnO的吸收强度均比纯的ZnO大,吸收带边都向可见光方向移动.尽管在国内外Ag掺杂对ZnO光电性能影响的研究有一定的进展,但是Ag掺杂对ZnO吸收光谱影响的研究仍存在着分歧.文献^[15]实验指出,当Ag掺杂ZnO的原子百分数(是指掺入的Ag原子数比上体系的总原子数的百分数)为0—2.6 at%的范围内,对应的摩尔百分数分为0—5.2 mol%(是指掺入的Ag原子数比上体系的Zn原子数的百分数);对应的质量百分数(是指掺入的Ag原子的原子量比上体系的总原子量的百分数)为0—7.6 wt%,掺杂体系吸收光谱发生蓝移,且Ag掺杂量越增加,吸

收光谱蓝移越显著.这与文献^[16]的实验结果相悖.但目前尚未有合理的理论解释.为了解决此问题,本文采取与文献^[15, 16]相近(由于晶体有周期性,本文想要与实验掺杂量完全相同很难实现)的Ag掺杂量范围内,采用自旋密度泛函理论(DFT)框架下的广义梯度近似(GGA+*U*)平面波超软赝势平面波方法,用第一性原理研究了Ag掺杂ZnO体系的电子结构和吸收光谱分布的影响.本文的研究方法与前人的传统研究方法不同,GGA+*U*的方法对所有体系的电子结构进行了修正(+*U*值的依据见计算方法中有详细说明),计算结果表明,所有体系的吸收光谱与文献^[16]的实验结果相符合,并且合理解释了存在的问题.这对设计和制备Ag掺杂ZnO体系的光催化剂有一定的理论指导作用.

2 模型构建及计算方法

2.1 模型构建

ZnO是六方纤锌矿结构,空间群为 $P6_3mc$,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,晶格参数分别为 $a = b = 0.3249$ nm, $c = 0.5205$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.这与实验结果^[15,16]相符合.本文构建模型分别为纯的ZnO ($1 \times 1 \times 1$)单胞模型;一个Ag原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ ($3 \times 3 \times 2$)超胞模型;一个Ag原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$ ($2 \times 2 \times 3$)超胞模型,所有体系模型构建如图1所示.三种模型原子百分数分别为0 at%, 1.39 at%和2.08 at%;对应的质量百分数分别为0 wt%, 4.13 wt%和6.14 wt%.

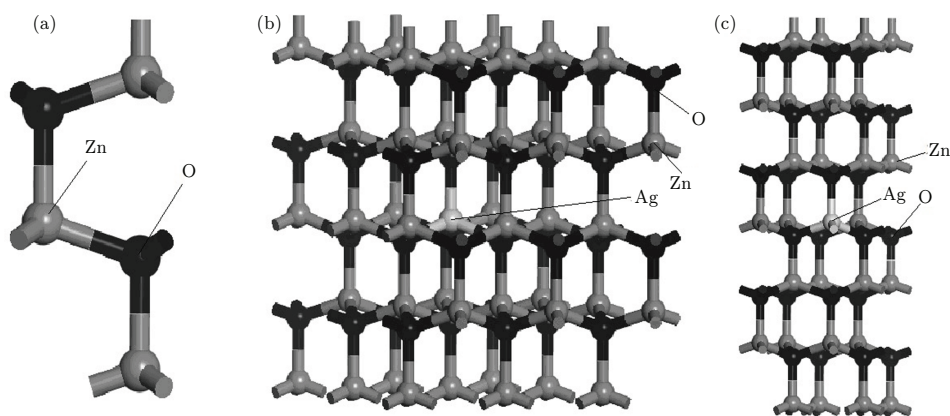


图1 模型 (a) ZnO单胞, (b) $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 超胞, (c) $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$ 超胞

Fig. 1. The models for (a) undoped ZnO cell, (b) $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ supercell, (c) $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$ supercell.

2.2 计算方法

本文使用MS6.0软件下的CASTEP模块中自旋密度泛函理论(DFT)框架下的广义梯度近似(GGA+*U*)平面波赝势方法,用PBE泛函来描述交换-相关能,对Zn_{1-x}Ag_xO ($x = 0, x = 0.0278, x = 0.0417$)模型分别进行了几何结构优化和能量计算.在几何结构优化和能量计算时,平面波能量的精度设置为 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0.05 GPa.布里渊区K点分别设置为 $9 \times 9 \times 6$ ($1 \times 1 \times 1$ 单胞); $3 \times 3 \times 2$ ($3 \times 3 \times 2$ 超胞); $4 \times 2 \times 2$ ($2 \times 2 \times 3$ 超胞).平面波截断能半径设置为340 eV.其次,由于传统的密度泛函理论计算(LDA或GGA)不能精确地用来描述d态电子的过渡族元素和局域化氧元素p态电子的氧化物.在一些情况下我们可以通过引入能够描述原子间强相关作用项来替换LDA或GGA的计算,即在模型中通过Hubbard参数*U*(排斥能)来描述这种强相关作用,称为(LDA+*U*或GGA+*U*)方法.GGA+*U*能够精确地描述掺杂过渡金属、过渡族金属和局域化氧元素的氧化物的电子结构.计算能量时,电子采用自旋极化处理,由于通常传统的GGA方法计算电子结构低估了金属氧化物的带隙宽度,本文采用GGA+*U*的方法进行修正带隙^[17-20],经尝试后发现,所有体系中Zn的3d态和O的2p态分别取*U* = 5.5 eV, *U* = 8.0 eV^[20]和Ag的4d态取*U* = 5.0 eV^[21]较合理(尝试的详细数据见后面的表4).用于构建赝势的价电子组态分别为Zn 3d¹⁰4s², Ag 4d¹⁰5s和O 2s²2p⁴.本文在几何结构优化的基础上,对所有模型进行了电子结构和吸收光谱分布的计算,最后对结果进行分析和讨论.

3 结果和讨论

3.1 晶格结构和稳定性分析

为了研究Ag掺杂对体系结构和稳定性的影响,本文对三种模型分别进行了几何结构优化计算,结果得到各体系折合后的晶格结构参数列于表1中.从表1可以看出,Ag替位掺杂后,掺杂体系体积变大,并且,Ag掺杂量越增加,掺杂体系体积越增加.根据量子化学理论知道,由于Ag¹⁺离子半径(0.115 nm)远大于Zn²⁺离子半径(0.074 nm),所以,Ag¹⁺离子替换Zn²⁺离子体积增大.计算结果与实验结果^[22,23]相符合.从表1可以看出,Ag掺杂量越增加、掺杂体系的总能量越增加、稳定性越下降.

目前,有实验研究工作^[24]指出,当Ag掺杂量低于5 mol%时,掺杂体系保持与纯的ZnO相同的六方纤锌矿结构不变,当掺杂量超过5 mol%时,掺杂体系发生相变.本文之所以选取Ag掺杂量为1.39 at%—2.08 at%(摩尔数为0.0278—0.04167)的范围内进行探究,是因为Ag掺杂量不超过5 mol%,掺杂体系结构不会发生相变,满足本文限定的ZnO为六方纤锌矿结构的要求,同时,满足文献^[15]和文献^[16]在此掺杂量范围内解决有争议的吸收光谱分布的问题.

掺杂体系形成能是判断有序结构体系稳定与否以及掺杂容易与否的重要依据之一.形成能越小、掺杂体系越稳定、掺杂越容易.形成能*E_f*的表达式^[25]为

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

其中,*E_{ZnO:Ag}*是掺杂后体系总能量,*E_{ZnO}*是与掺杂体系相同大小的纯的ZnO体系的总能量,*E_{Zn}*和

表1 几何结构优化后Zn_{1-x}Ag_xO ($x = 0, x = 0.0278, x = 0.0417$)体系折合的晶格参数、体系总能量和形成能
Table 1. Crystal structure parameters, total energy and formation energy of doped system Zn_{1-x}Ag_xO ($x = 0, x = 0.0278, x = 0.0417$) after geometry optimization.

类型	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i> /nm ³	<i>E</i> /eV	<i>E_f</i> /eV	数据来源
ZnO	0.3249	0.5205	0.04759	-4294.52	—	本文
	0.3242	0.5188	—	—	—	文献 ^[22]
Zn _{0.9722} Ag _{0.0278} O	0.3295	0.5331	0.05013	-4256.44	3.54	本文
	0.3247	0.5206	—	—	—	文献 ^[23]
Zn _{0.9583} Ag _{0.0417} O	0.3298	0.5341	0.05032	-4237.3880	3.71	本文
	0.3248	0.5210	—	—	—	文献 ^[23]

E_{Ag} 分别是 Zn 和 Ag 最稳定(基态)金属相的每个分子的能量. 形成能的计算结果列于表 1 中. 由表 1 可以看出, 在本文限定的掺杂量范围内, Ag 掺杂量越增加、掺杂体系形成能越增加、稳定性越下降. 这进一步验证 Ag 掺杂量越增加、掺杂体系总能量越增加、稳定性越下降、掺杂越难.

3.2 布居值分析

为了能够直观地分析 Ag 掺杂前后 ZnO 体系的微观机理, 计算了纯的 ZnO 和掺杂体系 $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 的布居值和键长, 结果列于表 2 中. 布居值的大小能够较为直观的体现出离子键和共价键的强弱. 布居值越大、共价键越强、离子键越弱; 反之则共价键越弱、离子键越强. 由表 2 可以看出, 与纯的 ZnO 布居值和 Zn—O 的键长相比, Ag 替位掺杂后, 不论平行于 c 轴还是垂直于 c 轴方向的 Ag—O 间布居值均减小, 对应的 Ag—O 键长均变大. 这是由于 Ag^{1+} 离子半径比 Zn^{2+} 离子半径大, 因此, 除了布居值影响外, Ag^{1+} 离子替换 Zn^{2+} 离子后, 离子半径也是掺杂体系中 Ag—O 键长变长的主要来源之一. 计算结果表明, 与纯的 ZnO 布居值和 Zn—O 的键长相比, 掺杂体系布居

值减小、Ag—O 键长增加、共价键减弱、离子键增强. 计算结果与上述掺杂体系结构和稳定性分析结果相符合.

表 2 纯的 ZnO 和掺杂后体系 $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 的键长和布居值

Table 2. Bond lengths and population values of pure ZnO system and doped system $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$.

	键型	键长/nm	布居值
ZnO	Ag—O (// c)	0.2004	0.39
	Ag—O ($\perp c$)	0.2014	0.43
$Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$	Ag—O (// c)	0.2275	0.23
	Ag—O ($\perp c$)	0.2249	0.25

3.3 差分电荷密度分析

为了讨论 Ag 掺杂前后体系中原子间相互作用以及成键情况, 计算了掺杂前后体系在 (002) 面上的差分电荷密度分布如图 2 所示. 比较图 2 (a) 和 (b) 可以看出, 与纯的 ZnO 体系相比, 掺杂体系 $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 的 Ag 原子与 O 原子之间的电子云比纯的 ZnO 体系中 Zn 原子与 O 原子之间的电子云重叠减弱, 结果表明, 掺杂体系的共价键减弱、离子键增强. 这与上述掺杂前后体系布居值和键长分析结果相符合.

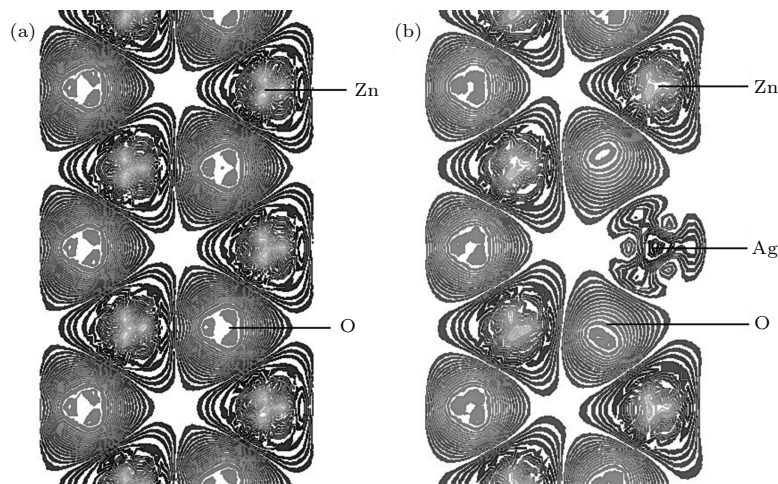


图 2 (002) 面上的差分电荷密度分布 (a) 纯的 ZnO 体系; (b) $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 体系

Fig. 2. Electron density differences in (002) for (a) pure ZnO, (b) $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$.

3.4 轨道电荷分析

为了比较 Ag 掺杂后 ZnO 体系的轨道电荷分布, 计算了体系 $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 和 $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$ 超胞的轨道电荷分布, 结果如表 3 所示. 由表 3 可以看出, 在本文限定的掺杂量

($x = 0.0278, x = 0.0417$) 范围内, Ag 掺杂量越增加、O 原子 2p 轨道、Zn 原子的 4s, 3d 轨道电荷数不变、Ag 原子的 5s 轨道电荷数越增加、Ag 原子的 4d 轨道电荷数越减小. 这将从分波态密度分布中进一步获得验证.

表3 掺杂体系 $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 和 $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$ 的轨道电荷分布

Table 3. Orbital charges of doped system $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ and $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$.

类型	O		Zn		Ag	
	2p/e	4s/e	3d/e	5s/e	4d/e	
$Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$	5.11	0.39	9.98	0.45	9.68	
$Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$	5.11	0.39	9.97	0.46	9.68	

3.5 纯的 ZnO 体系的能带结构和态密度分析

采用 GGA+*U* 的方法, 纯的 ZnO 体系的 $U_{d,Zn}$ 和 $U_{p,O}$ 均取 5.50 和 8.00 eV. 计算得出, 纯的 ZnO 体系的能带结构分布和态密度分布如图 3(a) 和 (b) 所示. 从图 3(a) 可以看出, 纯的 ZnO 半导体为直接宽带隙半导体, 带隙宽度约为 3.371 eV, 这与实验结果 [1] 相符合. 说明纯的 ZnO 超胞中 $U_{d,Zn}$ 和 $U_{p,O}$ 均取 5.50 和 8.00 eV 是合理的. 本软件默认费米能级为能量零点 (以下类同). 由图 3(b) 可以看出, 纯的 ZnO 的导带 (CB) 主要由 Zn 的 4s 态和 O 的 2s 态杂化构成, 价带 (VB) 主要由 Zn 的 3d 态和 O 的 2p 态杂化构成. 而导带底和价带顶分别由 Zn 的 4s 态和 O 的 2p 态来决定.

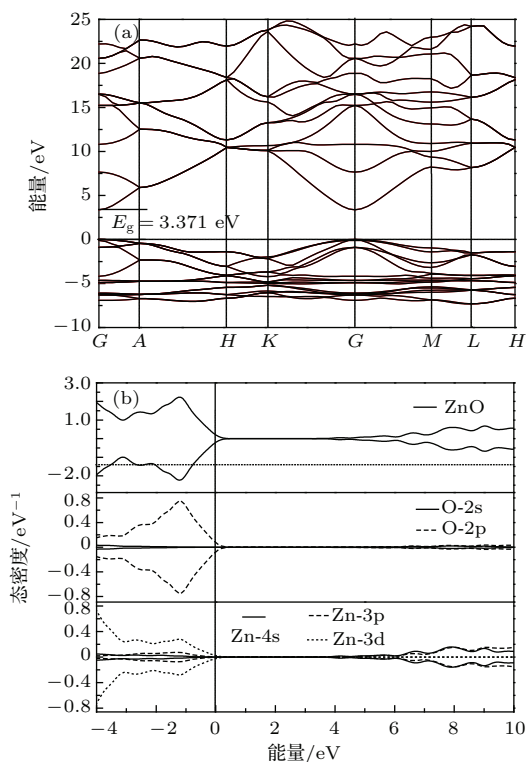


图3 ZnO 的电子结构 (a) ZnO 能带结构分布; (b) ZnO 态密度分布

Fig. 3. Electronic structure of ZnO: (a) Band structure; (b) density of states.

3.6 带隙宽度分析

采用 GGA+*U* 的计算方法, 掺杂体系中的 $U_{d,Zn}$ 和 $U_{p,O}$ 均取 5.50 和 8.00 eV, $U_{d,Ag}$ 值分别取 2.00, 4.00 和 5.00 eV 进行尝试, 计算结果见表 4 所示. 从表 4 中看出, 当 $U_{d,Zn}$, $U_{p,O}$ 均取 5.50 和 8.00 eV, $U_{d,Ag}$ 取 5.00 eV 时, 掺杂体系的带隙宽度与实验值 [16] 恰好符合, 所以, 选取掺杂体系中 $U_{d,Ag}$ 取 5.00 eV 较理想. 并且, 计算得出, $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 和 $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$ 超胞的能带结构分布如图 4(a) 和 (b) 所示. 从图 4(a) 和 (b) 可以看出, $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ 和 $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$ 超胞的带隙宽度分别为 3.217 eV 和 3.209 eV. 计算结果表明, 在本文限定的 Ag 掺杂量摩尔数为 0.0278—0.0417 的范围内, Ag 掺杂量越增加, 掺杂体系带隙宽度越变窄. 计算结果和实验结果 [16] 的变化趋势相一致. 为了合理解释文献 [15] 和 [16] 的分歧, 很有必要从分波态密度角度进行深入讨论, 即 Ag 掺杂量越增加, 掺杂体系 ZnO 的带隙越变窄的机理.

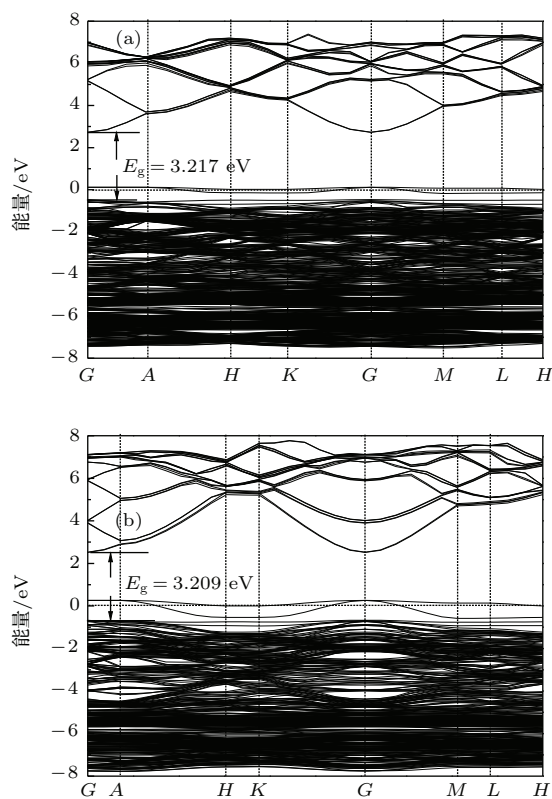


图4 能带结构分布 (a) $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$; (b) $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$

Fig. 4. Band structure of (a) $Zn_{0.9722}Ag_{0.0278}O$ (b) $Zn_{0.9583}Ag_{0.0417}O$.

表4 采用GGA+U的方法,得到不同U值Ag掺杂前后体系的带隙宽度
Table 4. Band gap calculated using GGA+U with different U-values before and after the Ag-doped.

		$U_{d,Zn}/\text{eV}$	$U_{p,O}/\text{eV}$	$U_{d,Ag}/\text{eV}$	E_g/eV
本文工作	ZnO	5.50	8.00	—	3.371
	$\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$	5.50	8.00	2.00	2.962
		5.50	8.00	4.00	3.035
		5.50	8.00	5.00	3.217
		5.50	8.00	2.00	1.786
$\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$	5.50	8.00	4.00	2.753	
	5.50	8.00	5.00	3.209	
	—	—	—	—	
实验值	ZnO	—	—	—	3.37 ^[1]
	$\text{Zn}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{O}$	—	—	—	3.22 ^[16]
	$\text{Zn}_{0.94}\text{Ag}_{0.06}\text{O}$	—	—	—	3.20 ^[16]

3.7 掺杂体系 ZnO 的态密度分析

采用GGA+U的方法,计算得出, $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$ 超胞的总态密度分布如图5(a)和(c)所示. 计算结果与能带结构分布结果相一致. 从分波态密度图5(b)和(d)可以看

出,导带底主要存在Ag-4s和Zn-4s轨道相互作用. 根据成键和反键理论可知,由表3以及根据图5(b)和(d)有机结合可以看出,Ag掺杂量越增加、Ag-4s轨道电荷数越增加、Zn-4s轨道电荷数不变. 所以,Ag掺杂量越增加、s-s轨道成键相互作用越增强、导带底越向低能方向移动.

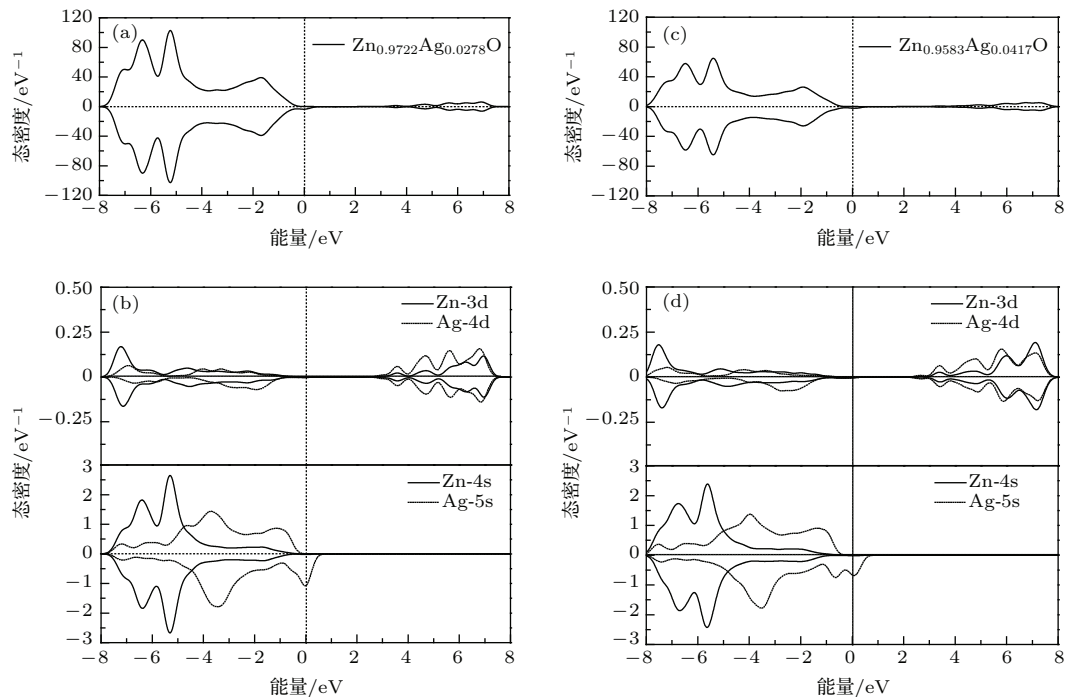


图5 (a) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$ 超胞的总态密度; (b) $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$ 超胞的分波态密度; (c) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$ 超胞的总态密度; (d) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$ 超胞的分波态密度

Fig. 5. (a) Total density of states of $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$; (b) partial density of states of $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$; (c) total density of states of $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$; (d) partial density of states of $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$.

从图 5(b) 和 (d) 可以看出, 在价带中主要存在 O 的 2p 态、Ag-4d 态和 Zn-3d 态相互作用. 掺杂体系 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$ 与纯的 ZnO 相比较, 如果 p-d 反键轨道排斥效应增强使价带向高能方向移动; 如果 p-d 反键轨道排斥效应减弱使价带向低能方向移动; 如果 d-d 成键轨道相互作用增强使价带向低能方向移动, 如果 d-d 成键轨道相互作用减弱使价带向高能方向移动. 由表 3 以及根据图 5(b) 和 (d) 有机结合看出, Ag 掺杂量越增加、掺杂体系 O 的 2p 态电荷数不变、Ag-4d 轨道电荷数不变、Zn-3d 轨道电荷数越减小. 所以, 与纯的 ZnO 相比较, p-d 排斥作用和 d-d 相互作用都减弱, 并且, Ag 掺杂量越增加, p-d 排斥作用越弱于 d-d 相互作用. 所以, 总的效果是, Ag 掺杂量越增加, 掺杂体系价带顶越向低能方向移动.

综合考虑, 与纯的 ZnO 相比较, 掺杂体系的导带和价带都向低能方向移动. 对同一掺杂体系而言, 掺杂体系导带底向低能方向移动多于价带顶向低能方向移动, 所以, 总的效果是掺杂体系带隙变窄, 另外, 两种掺杂体系比较而言, Ag 掺杂量越增加, 掺杂体系带隙越变窄. 计算结果与能带结构分布结果相一致.

3.8 吸收光谱分析

在线性范围内, 固体的光学性质可以用光的复介电常数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$. 其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电常数的实部、 $\varepsilon_2(\omega)$ 为介电常数的虚部、以及固体的光吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以由直接跃迁概率的定义和 Kramers-Kronig 色散关系求得. $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ 及 $\alpha(\omega)$ 的表达式如下:

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

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{C,V} \int_{\text{BZ}} \frac{2}{(2\pi)^2} |M_{C,V}(k)|^2 \times \delta(E_C^k - E_V^k - \hbar\omega) d^3k, \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

其中, 下标 C, V 分别表示导带和价带, 积分下限 BZ 表示对第一布里渊区进行积分, k 为倒格矢, C 为常数, ω 为频率, E_C^k 和 E_V^k 分别为导带和价带的本征能量, $|M_{C,V}(k)|^2$ 为动量矩阵元.

计算得到纯的 ZnO 单胞、 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$ 超胞在波长 380—800 nm 范围内的吸收光谱分布如图 6 所示. 由图 6 可知, 在本文限定的掺杂量 ($x = 0, x = 0.0278, x = 0.0417$) 范围内, Ag 掺杂量越增加, 吸收光谱红移越显著. 计算结果与上述带隙宽度分析结果相符合, 与文献 [16] 的实验结果相一致.

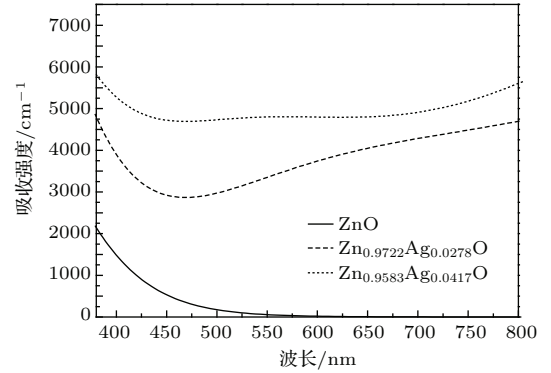


图 6 掺杂前后 ZnO 体系吸收光谱分布图
Fig. 6. Optical absorption spectra of pure and Ag-doped ZnO.

3.9 存在问题分析

文献 [15] 和文献 [16] 实验中虽然在相近的 Ag 掺杂量范围内对 ZnO 吸收光谱分布进行了探究, 吸收光谱结果相悖. 但是, 笔者查阅文献 [15] 发现, 文献 [15] 的实验中使用的掺杂体系的空间尺度为 400 nm 厚的薄膜, 薄膜空间尺度远远超过纳米尺度 (1—100 nm) 限定的范围内, 掺杂体系主要表现为宏观尺度效应. 而文献 [16] 的实验中使用的掺杂体系的空间尺度为 17—26 nm 范围内, 掺杂体系的空间尺度降到相对较低的纳米尺度范围内产生量子效应明显. 因此, 文献 [15] 和文献 [16] 的实验中除了掺杂浓度影响外, 二者空间尺度效应不同, 所以, 文献 [15] 和文献 [16] 的 Ag 掺杂相同浓度的条件下, 掺杂体系 ZnO 的吸收光谱发生了分歧. 研究表明, Ag 掺杂 ZnO 要想获得理想的可见光效应, 实验中除了控制 Ag 掺杂 ZnO 的浓度外, 同时在实验中必须控制掺杂体系较小的纳米尺度范围内更有利于可见光效应.

4 结 论

本文采用自旋密度泛函理论 (DFT) 框架下的广义梯度近似 (GGA+U) 平面波赝势方法, 对纯的

ZnO 单胞、 $\text{Zn}_{0.9722}\text{Ag}_{0.0278}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$ 超胞进行了几何结构和能量计算, 归纳得出如下结论:

1) 当 Ag 掺杂 ZnO 的摩尔数为 0.0278—0.0417 的范围内, Ag 掺杂量越增加、体系晶格常数越增加、体积越增加、总能量越升高、稳定性越下降.

2) 当 Ag 掺杂 ZnO 的摩尔数为 0.0278—0.0417 的范围内, Ag 掺杂量越增加、体系形成能越增加、掺杂越难.

3) 与纯的 ZnO 中 Zn—O 之间的布居值和键长相比, 掺杂体系 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Ag}_{0.0417}\text{O}$ 中 Ag—O 键长越增加、共价键越减弱、离子键越增强.

4) 当 Ag 掺杂 ZnO 的摩尔数为 0.0278—0.0417 的范围内, 掺杂体系的带隙变窄, 吸收光谱分布发生红移, 并且, Ag 掺杂量越增加, 掺杂体系红移越显著. 计算结果与实验结果^[16]相一致.

参考文献

- [1] Bae S Y, Na C W, Kang J H, Park J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2526
- [2] Chang J H, Lin H N 2014 *Mater. Lett.* **132** 134
- [3] Zhang S B, Li C 2014 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **44** 514 (in Chinese) [张少斌, 李春 2014 中国科学: 物理学力学天文学 **44** 514]
- [4] Maikhuri D, Purohit S P, Mathur K C 2014 *IEEE Photonics J.* **6** 2600415
- [5] Guo K Y, Chen X H, Han J H, Liu Z F 2014 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **72** 92
- [6] Jin Y X, Cui Q L, Wang K, Hao J, Wang Q S, Zhang J 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053521
- [7] Amornpitoksuk P, Suwanboon S, Sangkanu S, Sukhoom A, Muensit N, Baltrusaitis J 2012 *Powder Technol.* **219** 158
- [8] Jeong S H, Park B N, Lee S B, Boo J H 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5318
- [9] Badawya M I, Mahmoudb F A, Abdel-Khalek A A, Gad-Allaha T A, Abdel Samada A A 2014 *Desalin. Water. Treat.* **52** 2601
- [10] Khan F, Baek S H, Kim J H 2014 *J. Alloys Compd.* **584** 190
- [11] Chai G L, Lin C S, Wang J Y, Zhang M Y, Wei J, Cheng W D 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 2907
- [12] Zhang X D, Guo M L, Shen Y Y, Liu C L, Xue Y H, Zhu F, Zhang L H 2012 *Comput. Mater. Sci.* **54** 75
- [13] Li Y L, Zhao X, Fan W L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3552
- [14] Feng X Y, Zhang C W, Xu X J, Wang P J 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 365
- [15] Xue H, Xu X L, Chen Y, Zhang G H, Ma S Y 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 1806
- [16] Khosravi G S, Yousefi R, Jamali S F, Huang N M 2014 *Ceram. Int.* **40** 7957
- [17] Ghajari N, Kompany A, Movlaroooy T, Roozban F, Majidiyan M 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **325** 42
- [18] Gu G X, Xiang G, Luo J, Ren H T, Lan M, He D W, Zhang X 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 023913
- [19] Hou Q Y, Wu Y, Zhao C W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 137201 (in Chinese) [侯清玉, 乌云, 赵春旺 2014 物理学报 **63** 137201]
- [20] Guo S Q, Hou Q Y, Zhao C W, Mao F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 107101 (in Chinese) [郭少强, 侯清玉, 赵春旺, 毛斐 2014 物理学报 **63** 107101]
- [21] Jia T, Zhang X L, Liu T, Fan F R, Zeng Z, Li X G, Khomskii D I, Wu H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 245117
- [22] Li J C, Cao Q, Hou X Y 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 203518
- [23] Zeferino R S, Flores M B, Pal U 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 014308
- [24] He M, Tian Y F, Springer D, Putra I A, Xing G Z, Chia E E M, Cheong S A, Wu T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 222511
- [25] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404

GGA+ U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO*

Xu Zhen-Chao Hou Qing-Yu[†]

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

(Received 9 February 2015; revised manuscript received 23 March 2015)

Abstract

Nowadays, the studies on absorption spectra of Ag-doped ZnO have given two distinctly different experimental results, that is, the red shift or blue shift when the mole fraction of the impurity increases in a range from 0.0278 to 0.0417. To solve this contradiction, according to the first-principles plane-wave pseudopotential of the spin-polarized density functional theory (DFT), we set up three models for $\text{Zn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.0278, 0.0417$) to calculate the geometric structure and energy via the method of generalized gradient approximation (GGA+ U). Calculated results indicate that compared with the Zn—O bond in pure ZnO system, the value of population decreases, and the bond length of Ag—O in Ag-doped ZnO system increases, this means covalent bond weakens and ionic bond strengthens. With the mole fraction of impurity increases in a range from 0.0278 to 0.0417, the orbital charges of O-2p, Zn-4s and Zn-3d keep unchanged, while the orbital charge of Ag-5s increases, and that of Ag-4d is reduced; the volume and total energy of the doped system increases, causing the system more unstable. Moreover, the formation energy of the doped system becomes lower, thereby making the doping difficult. Meanwhile, the band gap in the system narrows, and its absorption spectra exhibits a redshift. The calculated results are consistent with the experimental data, and can explain the phenomena reasonably. These results may be used in future design and preparation of new type photocatalyst from Ag-doped ZnO as a theoretical basis.

Keywords: Ag-doped ZnO, first-principles, electronic structures, absorption spectra

PACS: 71.15.Mb, 78.20.Ci

DOI: [10.7498/aps.64.157101](https://doi.org/10.7498/aps.64.157101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61366008), the “Spring Sunshine” Project of Ministry of Education of China, and the College Science Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant no. NJZZ13099).

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