

In---2N 高共掺浓度和择优取向对 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的影响

侯清玉 李文材 赵春旺

Effect of In---2N heavy co-doping and preferred orientation on the optical band gap and absorption spectrum of ZnO

Hou Qing-Yu Li Wen-Cai Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 067101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.067101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧空位浓度对 ZnO 电子结构和吸收光谱影响的研究

First-principle study of the effects of oxygen vacancy on the electronic structure and the absorption spectrum of ZnO

物理学报.2014, 63(14): 147101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147101>

Tl 掺杂对 InI 禁带宽度和吸收边带影响的第一性原理研究

First-principle study on the effects of Tl doping on the band gap and the band-edge of optical absorption of InI

物理学报.2014, 63(14): 147102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147102>

V 高掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

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

物理学报.2014, 63(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107101>

Ga 高掺杂对 ZnO 的最小光学带隙和吸收带边影响的第一性原理研究

First-principle study on the effect of high Ga doping on the optical band gap and the band-edge of optical absorption of ZnO

物理学报.2013, 62(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157101>

Al 高掺杂浓度对 ZnO 禁带和吸收光谱影响的第一性原理研究

First-principles study on the effects of high Al doped on the band gap and absorption spectrum of ZnO

物理学报.2012, 61(16): 167102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.167102>

In—2N高共掺浓度和择优取向对ZnO最小光学带隙和吸收光谱的影响*

侯清玉† 李文材‡ 赵春旺

(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

(2014年9月17日收到; 2014年10月14日收到修改稿)

目前, 虽然In和2N共掺对ZnO最小光学带隙和吸收光谱影响的实验研究均有报道, 但是, In和2N共掺在ZnO中均是随机掺杂, 没有考虑利用ZnO的单极性结构进行择优取向共掺, 第一性原理的出现能够解决该问题. 本文采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势(GGA+ U)方法, 计算了纯的ZnO单胞、择优位向高共掺In—2N原子的 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ ($x = 0.0625-0.03125$, $y = 0.0625-0.125$) 八种超胞模型的态密度分布和吸收光谱分布. 计算结果表明, 在相同掺杂方式、不同浓度共掺In-2N的条件下, 掺杂量越增加, 掺杂体系体积越增加、能量越增加, 稳定性越下降、形成能越增加、掺杂越难、掺杂体系最小光学带隙越变窄、吸收光谱红移越显著. 计算结果与实验结果相一致. 在不同掺杂方式、相同浓度共掺In—2N的条件下, In—N沿 c 轴取向成键共掺与垂直于 c 轴取向成键共掺体系相比较, 沿 c 轴取向成键共掺体系最小光学带隙越变窄、吸收光谱红移越显著. 这对设计和制备新型光催化剂功能材料有一定的理论指导作用.

关键词: In—2N高共掺ZnO, 最小光学带隙, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.64.067101

1 引言

ZnO是直接宽带隙氧化物半导体材料, 激子结合能为60 meV, 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^[2-7].

迄今为止, 在实验上共掺In—N对ZnO的光学性能影响的研究比较广泛, Yuan等^[8]研究了采用离子束辅助沉积法对纯的和共掺In—N的ZnO光电性能的影响, 结果表明, 当共掺杂In—N的ZnO薄膜沉积在玻璃基板上, 大约有80%的可见光透射, 光学带隙约为3.6 eV, 与未掺杂ZnO的带隙(3.37 eV)相比变宽, 吸收带边蓝移. Wu等^[9]

研究了采用化学气相沉积法对共掺In—N的ZnO光学性能的影响, 结果表明, 在9 K-室温的条件下, 揭示了掺杂体系ZnO激子发光受主复合体机理, 同时确认了激子发光受主复合体的解离能范围为89—112 meV. Yuan等^[10]研究了离子束沉积法对共掺In—N的ZnO光电性能的影响, 结果表明, 在室温条件下, 掺杂体系ZnO的发光范围为3.28—2.10 eV. Mapa等^[11]研究了采用燃烧法共掺In—N对ZnO结构和光催化性能的影响, 结果表明, 共掺In—N的掺杂比例越增加, 掺杂体系的带隙越变窄, 吸收光谱红移越显著. Zhao等^[12]采用超声波均匀沉淀法, 研究了在Si基板上沉淀对In—N高共掺ZnO p型导电性能的影响, 结果表明, 当Zn : N : In掺杂比例为1 : 3 : 0.05时, 高掺杂体系仍表现为p型半导体.

* 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项目(批准号: NJZZ13099)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: by0501119@126.com

‡ 通信作者. E-mail: lwc9115@163.com

在理论计算上, 共掺 In—N 对 ZnO 影响的第一性原理研究也比较广泛. 陈琨等^[13] 采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势广义梯度 (GGA) 法进行了 In—N 共掺 ZnO 的计算, 结果表明, N 掺杂 ZnO 在能隙中引入了深受主能级, 载流子 (空穴) 局域于价带顶附近, 而加入激活施主 In 的 In—N 共掺杂 ZnO, 受主能级向低能方向移动, 形成了浅受主能级; 同时, 受主能级带变宽, 非局域化特征明显, 提高了掺杂浓度和系统的稳定性; 计算结果表明, H 原子的存在会大大降低掺杂效率, 对 p 型掺杂产生不利影响, 应该在反应中尽量避免. Yamamoto 等^[14] 采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势局域密度 (LDA) 方法系列研究了 Al, Ga, In 和 N 分别共掺 ZnO 对其稳定性的影响, 结果表明, ZnO 中施主元素和受主元素共掺降低了 Madelung 能量, 而受主元素单掺 ZnO 中导致 Madelung 能量升高. 虽然, 国内外均在实验和理论计算上研究了 In—N 共掺对 ZnO 的影响, 获得了一定的研究成果, 但是, 迄今为止, In—N 共掺在 ZnO 中均是随机掺杂, 没有考虑 ZnO 的非对称性. 我们研究后发现, 由于 ZnO 有非对称性, ZnO 中施主和受主元素择优位向共掺对掺杂体系的最

小光学带隙和吸收光谱的影响不同. 因此, 本文采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势广义梯度 (GGA+U) 方法, 分别研究了 In—2N 在相同掺杂方式、不同浓度共掺, 以及在不同掺杂方式、相同浓度共掺对 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的影响, 得出了有价值、有意义的结果. 这对设计和制备新型光催化剂有一定的理论指导作用.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

纯的 ZnO 单胞是六方纤锌矿结构, 属于 $P6_3mc$ 空间群, 对称性为 $C6v-4$. 计算采用 In—N 成键共掺沿 c 轴方向或垂直于 c 轴方向的掺杂方式 ($2 \times 2 \times 4$), ($2 \times 2 \times 2$) $Zn_{1-x}In_xO_{1-y}N_y$ ($x = 0.03125, y = 0.0625; x = 0.0625, y = 0.125$) 八种超胞模型, 模型构建如图 1 所示. 其中, 一个 In 原子替换一个 Zn 原子, 2 个 N 原子替换 2 个 O 原子, 掺杂比例为 In : N = 1 : 2. 在 $x = 0.03125, y = 0.0625$ 掺杂量的条件下, 不同掺杂方式分别为 In—N 掺杂沿 c 轴取向成键或沿垂直于 c 轴取向成

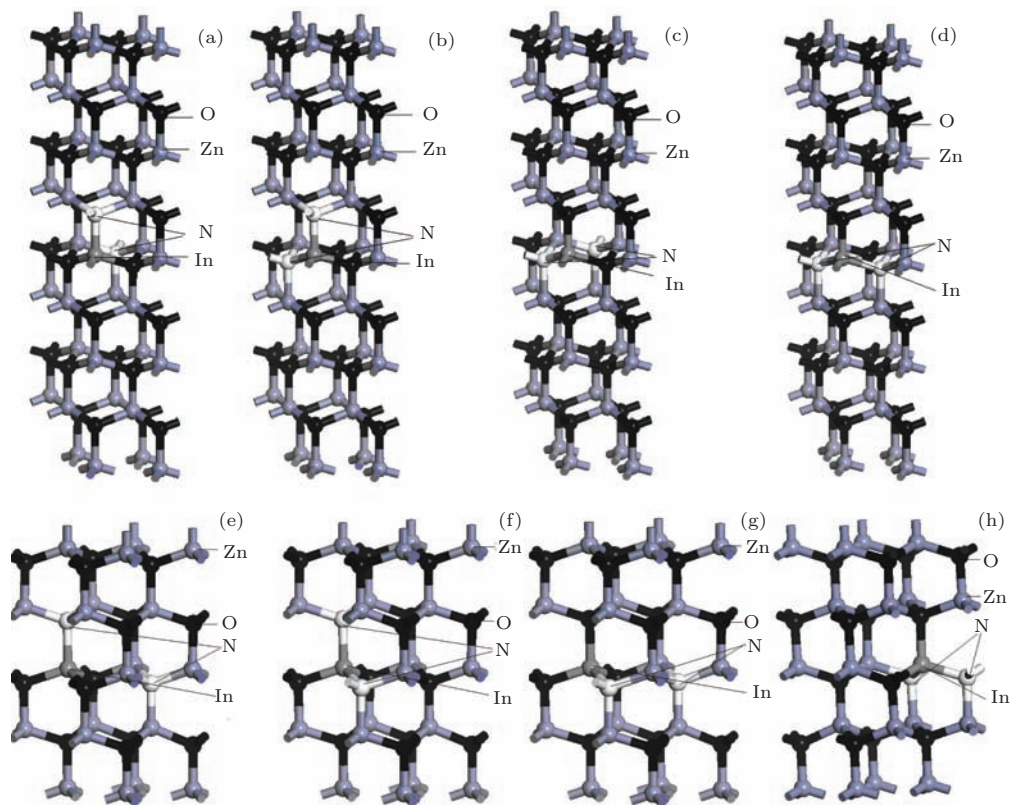


图1 模型 (a), (b) 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 ($2 \times 2 \times 4$) 超胞; (c), (d) 沿垂直于 c 轴方向 In—N 成键共掺 ($2 \times 2 \times 4$) 超胞; (e), (f) 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 ($2 \times 2 \times 2$) 超胞; (g), (h) 沿垂直于 c 轴方向 In—N 成键共掺 ($2 \times 2 \times 2$) 超胞

键, 另一个 N 则位于与含有 In—N 对的层近邻或相邻一层中次近邻位置构建四种超胞模型; 同理, 在 $x = 0.0625$, $y = 0.125$ 掺杂量的条件下, 构建四种超胞模型. 由于 ZnO 的非对称性, In—N 成键共掺方向不同, 则掺杂体系的电子结构和光学性质不同. 为了后面说明简便, 只涉及 In—N 成键方向, 另一个 N 掺杂占位则不赘述.

2.2 计算方法

本文采用密度泛函理论框架下的 GGA+ U 平面波赝势方法^[15], 用交换相关能 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述, 所选赝势为超软赝势. 用于构建赝势的电子组态分别为 Zn3d¹⁰4s², In4d¹⁰5s²5p¹, O2s²2p⁴, N2s²2p³. 计算的收敛精度皆设为 1.0×10^{-5} eV·atom⁻¹, 作用在每个原子上的力不大于 0.5 eV·nm⁻¹, 内应力不大于 0.05 GPa, 公差偏移为 0.0001 nm. 布里渊区 k 点选取 $(2 \times 2 \times 4)$ 超胞为 $4 \times 4 \times 1$; $(2 \times 2 \times 2)$ 超胞为 $4 \times 4 \times 2$. 能量截断半径为 340 eV. 计算采用电子自旋极化处理, 采用 GGA+ U 的方法修正最小光学带隙. 经尝试后发现, Zn 的 3d 态 U 值取 5.5 eV, O 的 2p 态 U 值取 8 eV, In 的 5p 态 U 值取 4 eV. N 的 2p 态 U 值取 4 eV, 掺杂前后体系的最小光学带隙的计算结果与

实验结果^[16] 相符合. 本文对所有模型进行几何结构优化的基础上, 计算态密度分布和光学性质, 最后对计算结果进行分析和讨论.

3 计算结果与讨论

3.1 几何结构优化和稳定性分析

几何结构优化的折合晶胞参数和总能量见表 1. 从表 1 中可见, 纯的 ZnO 单胞的晶格常数与实验结果^[16] 相符合, 说明本文选取的参数设置是合理的. 计算中 In³⁺ 和 N³⁻ 离子分别取代 Zn²⁺ 和 O²⁻ 离子, 掺入后的晶胞体积增加, 并且掺杂浓度越增加, 掺杂体系体积随之增加. 这由量子化学理论可知, N³⁻ 离子的半径 0.146 nm 较 O²⁻ 离子半径 0.140 nm 大; In³⁺ 离子半径 0.080 nm 较 Zn²⁺ 离子的半径 0.074 nm 大. 从表 1 中可以看出: 掺入后的体系能量增加, 稳定性下降, 并且, 掺杂浓度越增加, 掺杂体系能量随之增加, 稳定性越下降, 计算结果与实验结果^[16] 相符合; 对掺杂浓度相同、掺杂方式不同的掺杂体系进行比较发现, In—N 沿 c 轴取向成键的掺杂体系能量高于 In—N 沿垂直于 c 轴取向成键掺杂体系的能量, 这与 ZnO 的单极性不对称性结构有关, In—N 替代掺杂后, In—N 沿 c 轴取

表 1 Zn_{1-x}In_xO_{1-y}N_y ($x = 0.03125$, $y = 0.0625$; $x = 0.0625$, $y = 0.125$) 结构优化后的折合晶胞参数和总能量

类型	$a, c/\text{nm}$		键长 (In—N) /nm 和方向	V/nm^3	E/eV	E_f/eV
	本文结果	实验 ^[16]				
ZnO(单胞)	$a = 0.3298$, $c = 0.5318$	$a = 0.3250$, $c = 0.5205$		0.05000	-4294.00	
Zn _{0.96875} In _{0.03125} O _{0.9375} N _{0.0625} ^a	$a = 0.3299$, $c = 0.5332$	$a = 0.3252$, $c = 0.5208$	In—N ($\parallel c$) 0.2108	0.05021	-68228.53	1.09
Zn _{0.96875} In _{0.03125} O _{0.9375} N _{0.0625} ^b	$a = 0.3299$, $c = 0.5333$	$a = 0.3252$, $c = 0.5208$	In—N ($\parallel c$) 0.2117	0.05022	-68228.70	0.92
Zn _{0.96875} In _{0.03125} O _{0.9375} N _{0.0625} ^c	$a = 0.3302$, $c = 0.5325$	$a = 0.3252$, $c = 0.5208$	In—N ($\perp c$) 0.2093	0.05019	-68228.72	0.90
Zn _{0.96875} In _{0.03125} O _{0.9375} N _{0.0625} ^d	$a = 0.3302$, $c = 0.5326$	$a = 0.3252$, $c = 0.5208$	In—N ($\perp c$) 0.2115	0.05020	-68228.71	0.91
Zn _{0.9375} In _{0.0625} O _{0.875} N _{0.125} ^e	$a = 0.3316$, $c = 0.5366$	$a = 0.3255$, $c = 0.5210$	In—N ($\parallel c$) 0.2109	0.05108	-33872.21	4.79
Zn _{0.9375} In _{0.0625} O _{0.875} N _{0.125} ^f	$a = 0.3307$, $c = 0.5360$	$a = 0.3255$, $c = 0.5210$	In—N ($\parallel c$) 0.2119	0.05074	-33872.24	4.76
Zn _{0.9375} In _{0.0625} O _{0.875} N _{0.125} ^g	$a = 0.3264$, $c = 0.5370$	$a = 0.3255$, $c = 0.5210$	In—N ($\perp c$) 0.2098	0.05068	-33872.42	4.58
Zn _{0.9375} In _{0.0625} O _{0.875} N _{0.125} ^h	$a = 0.3277$, $c = 0.5367$	$a = 0.3255$, $c = 0.5210$	In—N ($\perp c$) 0.1973	0.05073	-33872.39	4.61

注: 角标 a, b, c, d 是指掺杂量为 $x = 0.03125$, $y = 0.0625$ 四种不同掺杂方式的超胞模型;

e, f, g, h 是指掺杂量为 $x = 0.0625$, $y = 0.125$ 四种不同掺杂方式的超胞模型.

向成键的键长均大于 In—N 沿垂直于 c 轴取向成键的键长, 这样前者 In—N 之间吸引力小于后者 In—N 之间的库仑吸引力, 导致前者的受主-受主之间的库仑排斥力大于后者, 因此, 前者的体系能量高于后者, 稳定性下降. 这与文献 [14] 指出的施主-受主吸引力大, 受主-受主排斥力小的共掺理论解释相符合, 与表 1 中的前者体系的体积均大于后者体系的体积相符合. 另外, 研究发现, 电子结构和吸收光谱有很大的变化, 这在后面的研究中可得到验证.

杂质形成能是用来判断原子掺入的难易程度, 对纯的和 In—2N 掺杂都采用相同体系的超胞模型, 杂质形成能 E_f 的表达式 [17,18] 为

$$E_f = E_{\text{ZnO:In-2N}} - E_{\text{ZnO}} - E_{\text{In}} + E_{\text{Zn}} - \frac{m}{2} E_{\text{N}_2} + \frac{n}{2} E_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{ZnO:In-2N}}$ 是掺 In—2N 后的体系总能量; E_{ZnO} 是与掺杂体系相同大小的纯的 ZnO 超胞体系的总能量; E_{In} , E_{Zn} 分别是 In 和 Zn 最稳定 (基态) 金属相的每个分子的能量; E_{O_2} , E_{N_2} 分别是晶体相每个氧分子和氮分子的能量; m , n 分别是掺杂体系中掺入氮原子数和氧原子数. 形成能计算结果见表 1. 从表 1 可以看出, 掺杂量越增加, 形成能越增加, 掺杂越难.

3.2 高掺杂电离杂质浓度分析

根据文献 [19] 的报道, 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 (2) 式来判断

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

其中, a_H 是玻尔半径为 2.03 nm [20], n_c 是莫特相变掺杂浓度. 把已知数据代入 (2) 式中, 得出 $n_c = 9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 本文计算 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的体浓度分别约为 $1.24 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $7.41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, 两种掺杂体系均是高掺杂量的 p 型简并半导体. 计算结果与实验结果 [21] 相符合.

3.3 纯的 ZnO 和掺杂体系最小光学带隙分析

采用 GGA+ U 方法, 计算得出纯的 ZnO 单胞、沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞、沿垂直于 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞, 以及沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的总态密度分布如图 2 (a)—(d) 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.

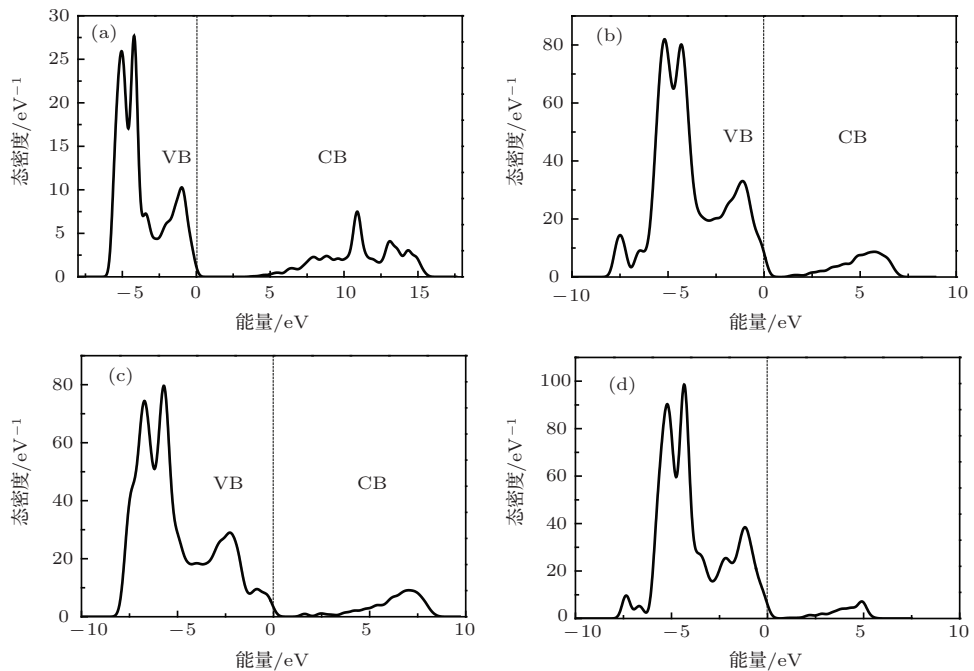


图 2 总态密度分布 (a) 纯的 ZnO; (b) 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞; (c) 沿垂直于 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞; (d) 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞

从图 2(a) 中可见, 纯的 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^[22]. 纯的 ZnO 单胞采用 GGA+*U* 方法修正后, 其带隙宽度约为 $E_g = 3.37$ eV. 计算结果与实验结果^[22] 相符合, 表明纯的 ZnO 单胞采用 GGA+*U* 方法修正是合理的.

由图 2(b)—(d) 可见, 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞、沿垂直于 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}-N_{0.125} 超胞以及沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.96875}In_{0.03125}O_{0.9375}N_{0.0625} 超胞的费米能级均进入了价带, 掺杂体系均是高掺杂量的 p 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.

由图 2(b)—(d) 可以看出, 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞和沿垂直于 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}-O_{0.875}N_{0.125} 超胞, 以及沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.96875}In_{0.03125}O_{0.9375}N_{0.0625} 超胞的最小光学带隙宽度(最小光学带隙宽度是指费米能级到导带底的宽度)分别约为 0.95, 1.31 和 2.29 eV. 计算结果与纯的 ZnO 单胞的带隙相比, 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞和沿垂直于 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞, 以及沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.96875}In_{0.03125}O_{0.9375}N_{0.0625} 超胞的带隙宽度均变窄. 相同浓度下两种不同掺杂方式的体系相比, 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞的最小光学带隙宽度更窄. 不同浓度下相同掺杂方式的两种掺杂体系相比, 均沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺体系的掺杂浓度越增加, 掺杂体系的最小光学带隙宽度越变窄.

3.4 掺杂体系的最小光学带隙机理分析

为了合理解释相同浓度不同掺杂方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞, 以及不同浓度沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺体系的最小光学带隙机理, 很有必要从分波态密度角度进行深入分析讨论.

采用 GGA+*U* 方法, 计算得出相同浓度沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125}

超胞和沿垂直于 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞, 以及沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.96875}In_{0.03125}O_{0.9375}N_{0.0625} 超胞的分波态密度分布如图 3(b)—(d) 所示. 由图 3(b)—(d) 中可以看出, N-2p 态在价带顶与 Zn-3d 态杂化耦合形成价带尾态, 费米能级均跨过价带形成 p 型简并半导体, 这时电子吸收光能量从费米能级跃迁到导带底, 实现所需的最低能量. 由于掺杂体系的价带中费米能级的位置始终为能量零点, 因此, 最小光学带隙的宽度由导带底的位置来决定.

首先, 分析纯的 ZnO 与所有掺杂体系的最小光学带隙宽度变化的机理. 计算得出纯的 ZnO 单胞分波态密度分布如图 3(a) 所示. 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞和沿垂直于 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞, 以及沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.96875}In_{0.03125}O_{0.9375}N_{0.0625} 超胞的分波态密度分布如图 3(b)—(d) 所示. 由纯的 ZnO 的分波态密度图 3(a) 很容易看出, Zn-4s 轨道电子与 O-2p 轨道电子相互作用形成类 s 的反键和类 p 的成键, 形成带隙. 掺入 In—2N 以后, 由图 3(b)—(d) 很容易看出, In-5p 轨道电子具有比 Zn-4s 轨道电子更低的能量. In-5p 轨道电子与 Zn-4s 轨道电子形成的类 p 的反键. 具有比纯的 ZnO 中类 s 的反键更低的能量. In-5p 轨道更向低能方向移动, 从而导致了导带下降, 掺杂体系最小光学带隙变窄.

其次, 分析比较相同掺杂浓度不同掺杂方式两种掺杂体系的最小光学带隙宽度变化的机理. 由于 p-p 态相互作用使导带向低能方向移动, p-s 态排斥效应使导带向高能方向移动. 对图 3(b), (c) 的分波态密度进行比较发现, 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞中 In-5p 态电子数和 N-2p 电子数均大于沿垂直于 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞中 In-5p 态电子数和 N-2p 电子数, 而 Zn-4s 态电子数少. 计算结果表明, 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞与沿垂直于 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}-O_{0.875}N_{0.125} 超胞相比, 沿 *c* 轴方向 In—N 成键共掺 Zn_{0.9375}In_{0.0625}O_{0.875}N_{0.125} 超胞的 p-p 态相互作用越强于 p-s 态排斥效应. 沿 *c* 轴方向 In—N

成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞更能引起导带底下移, 表明沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞比沿垂直于 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的最小光学带隙变窄.

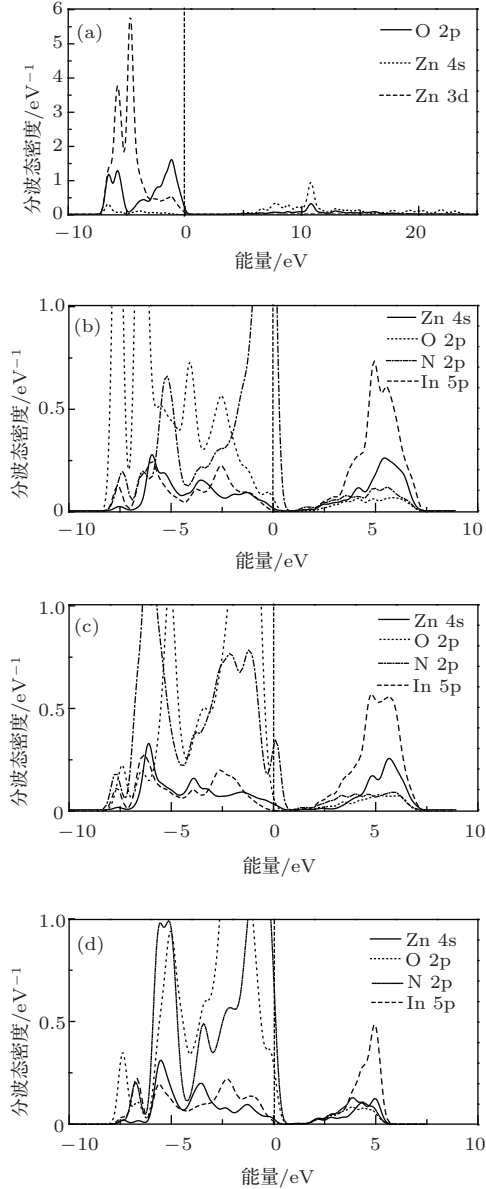


图3 分波态密度分布 (a) 纯的 ZnO; (b) 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞; (c) 沿垂直于 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞; (d) 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞

再次, 分析比较不同掺杂浓度相同掺杂方式两种掺杂体系的最小光学带隙宽度变化的机理. 上面已经证明: 在相同掺杂浓度的条件下, 由于沿 c 轴方向 In—N 成键共掺体系更有利于最小光学带隙变窄、更有利于可见光效应. 因此, 两种不同掺

杂浓度相同掺杂方式 In—N 共掺体系中, 只考虑不同掺杂浓度均沿 c 轴方向 In—N 成键的两种共掺体系的最小光学带隙宽度的变化规律. 比较沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的分波态密度分布图 3(d) 与沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的分波态密度分布图 3(b) 发现, 由于沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞中 In-5p 态电子数和 N-2p 电子数均大于 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞中 In-5p 态电子数和 N-2p 电子数, 而 Zn-4s 态电子数少. 因此, 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的 p-p 态相互作用越强于 p-s 态排斥效应, 表明沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞比沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的导带底下移更多、最小光学带隙更窄. 计算结果表明, 沿 c 轴方向 In—N 成键共掺体系, 掺杂浓度越增加, 掺杂体系最小光学带隙越变窄.

3.5 吸收光谱分析

在线性相应范围内, 固体宏观光学相应函数通常可以由光的复介电常量 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$. 晶体介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可利用 Kramers-Kronig 色散关系求出, 这样吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以用 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 推导得出 [23]. 推导公式如下:

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

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 = \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

其中, BZ 为第一布里渊区, 下角标 C 和 V 分别表示导带和价带, $\hbar$ 为普朗克常量, $\mathbf{k}$ 为倒格矢, ω 为角频率, $|\mathbf{M}_{\text{CV}}(\mathbf{k})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_C^{\mathbf{k}}$ 和 $E_V^{\mathbf{k}}$ 分别是导带和价带上的本征能级. 以上关系是分析吸收光谱的理论依据.

采用 GGA+ U 方法, 计算了纯的 ZnO、沿 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞和沿垂直于 c 轴方向 In—N 成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞, 以及沿 c 轴方

向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的吸收光谱分布,如图4所示.由图4可知,相同掺杂浓度不同掺杂方式两种掺杂体系,沿 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞比沿垂直于 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞在可见光区的光吸收能力更强,吸收光谱红移更显著.比较图4中不同掺杂浓度相同掺杂方式的两种掺杂体系,即沿 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{0.96875}\text{In}_{0.03125}\text{O}_{0.9375}\text{N}_{0.0625}$ 超胞的吸收光谱分布与沿 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{0.9375}\text{In}_{0.0625}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 超胞的吸收光谱分布,可见不同掺杂浓度沿 c 轴方向In—N成键共掺两种掺杂体系中,掺杂浓度越增加,掺杂体系在可见光区的光吸收能力越增加,吸收光谱红移越显著.计算结果与实验结果^[16]变化趋势相符合.计算结果表明,沿 c 轴方向In—N成键共掺、掺杂浓度越增加,掺杂体系在可见光区的光吸收能力越增加,吸收光谱红移越显著.这对实现In—2N高共掺ZnO光催化剂有一定的理论指导作用.

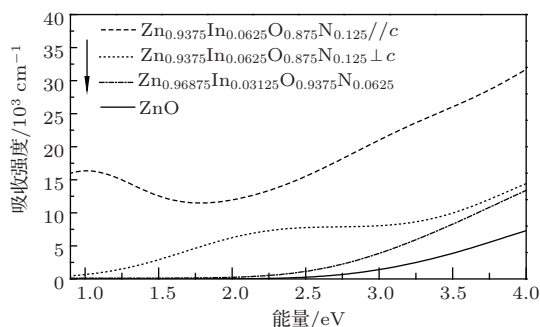


图4 掺杂前后ZnO的吸收光谱分布

4 结 论

采用第一性原理平面波超软赝势(GGA+ U)方法,分别计算了纯的ZnO、沿 c 轴方向In—N成键和沿垂直于 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ ($x = 0.03125$, $y = 0.0625$; $x = 0.0625$, $y = 0.125$)八种超胞的几何优化,在此基础上,选取纯的ZnO、四种超胞体系计算态密度分布和吸收光谱分布,得出如下结论:

1) 相同掺杂浓度、不同掺杂方式的四种 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ 超胞体系中,沿 c 轴方向In—N成键共掺体系比沿垂直于 c 轴方向In—N成键共掺

体系的能量高,稳定性下降,前者体系的体积均大于后者体系的体积;

2) 不同掺杂浓度的条件下,均沿 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ 超胞体系中,掺杂浓度越增加,掺杂体系体积越增加、能量越高,稳定性越下降、形成能越增加,掺杂越难;

3) 相同掺杂浓度、不同掺杂方式的掺杂体系中,沿 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ 超胞体系比沿垂直于 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ 超胞体系的最小光学带隙更窄;

4) 不同掺杂浓度、均沿 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ 超胞体系中,掺杂浓度越增加,掺杂体系最小光学带隙越变窄;

5) 相同掺杂浓度、不同掺杂方式的共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ 超胞体系中,沿 c 轴方向In—N成键共掺体系比沿垂直于 c 轴方向In—N成键共掺体系在可见光区的光吸收能力更强,吸收光谱红移更显著;

6) 不同掺杂浓度、均沿 c 轴方向In—N成键共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ 超胞体系中,掺杂浓度越增加,在可见光区的光吸收能力越增加,吸收光谱红移越显著,计算结果与实验结果^[16]变化趋势相符合.

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 Microst.* **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] Li Z P, Men C L, Wang W, Cao J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057205
- [7] Xie J S, Chen Q 2014 *Chin. Phys. B* **22** 124207
- [8] Yuan N Y, Li J H, Fan L N, Wang X Q, Zhou Y 2006 *J. Cryst. Growth* **290** 156
- [9] Wu L J, Gao Z G, Zhang E, Gao H, Li H, Zhang X T 2010 *J. Lumin.* **130** 334
- [10] Yuan N Y, Fan L N, Li J H, Wang X Q 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4990
- [11] Mapa M, Sivaranjani K, Bhange D S, Saha B, Chakraborty P, Viswanath A K, Gopinath C S 2010 *Chem. Mater.* **22** 565
- [12] Zhao J L, Li X M, Krtischil A, Krost A, Yu W D, Zhang Y W, Gu Y F, Gao X D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 062118

- [13] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [14] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [15] Li P, Deng S H, Zhang L, Yu J Y, Liu G H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117102
- [16] Mapa M, Sivaranjani K, Bhange D S, Saha B, Chakraborty P, Viswanath A K, Gopinath C S 2010 *Chem. Mater.* **22** 565
- [17] Li M, Zhang J Y, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **527** 63
- [18] Na P S, Smith M F, Kim K, Du M H, Wei S H, Zhang S B, Limpijumnon S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [19] Roth A P, Webb J B, Williams D F 1981 *Solid State Commun.* **39** 1269
- [20] Erhart P, Albe K, Klein A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [21] Zhao J L, Li X M, Krtischil A, Krost A, Yu W D, Zhang Y W, Gu Y F, Gao X D 2007 *App. Phys. Lett.* **90** 062118
- [22] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
- [23] Garcia J C, Scolfaro L M R, Lino A T, Freire V N, Farias G A, Silva C C, Leite H W A, Rodrigues S C P, Silva E F 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104103

Effect of In—2N heavy co-doping and preferred orientation on the optical band gap and absorption spectrum of ZnO*

Hou Qing-Yu[†] Li Wen-Cai[‡] Zhao Chun-Wang

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

(Received 17 September 2014; revised manuscript received 14 October 2014)

Abstract

Nowadays although the In—N co-doping effects on the optical band gap and absorption spectrum of ZnO are studied extensively, all of the In—N co-doped ZnO materials are of random doping, and the preferred orientation doping using the unpolarized structure of ZnO has not been considered so far. Therefore, in this paper, based on the density functional theory using first principles plane-wave ultrasoft pseudopotential (GGA+*U*) method, the densities of states and absorption spectra of un-doped and the In—N heavily co-doped $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ ($x = 0.0625\text{--}0.03125$, $y = 0.0625\text{--}0.125$) in different orientations are calculated. The results show that in the same doping mode, the larger the volume of doping system, the higher the total energy and the formation energy are and the narrower the optical band gap is; the red shifting of absorption spectrum becomes more significant with the increase of In—2N co-doping amount. Those are in good agreement with the experimental results. Under the condition of different doping manners and the same In—2N co-doped concentration, the co-coped In—N atoms along the *c*-axis orientation, have the narrower optical band gap and more significant red shifting of absorption spectrum than the In—N atoms with the orientation perpendicular to the *c*-axis. We believe that these results may be helpful for designing and preparing the new photocatalyst materials of In—N heavily co-doped ZnO.

Keywords: In—2N heavy co-doped ZnO, optical band gap, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.64.067101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 51261017) and 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

[‡] Corresponding author. E-mail: lwc9115@163.com