

Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 合金热力学性质的第一性原理研究

罗明海 黎明镨 朱家昆 黄忠兵 杨辉 何云斌

First-principles study on thermodynamic properties of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloys

Luo Ming-Hai Li Ming-Kai Zhu Jia-Kun Huang Zhong-Bing Yang Hui He Yun-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 157303 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.157303

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS<sub>2</sub>

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

Sn 掺杂 ZnO 薄膜的室温气敏性能及其气敏机理

Room temperature gas sensing property and sensing mechanism of Sn-doped ZnO thin film

物理学报.2016, 65(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.097302>

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

Cr,Mo,Ni 在  $\gamma$ -Fe(C) 中的键合性质及对相结构稳定性的影响

The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk  $\gamma$ -Fe(C)

物理学报.2016, 65(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037101>

Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

# Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金热力学性质的第一性原理研究\*

罗明海<sup>1)</sup> 黎明锴<sup>1)</sup> 朱家昆<sup>1)2)</sup> 黄忠兵<sup>2)</sup> 杨辉<sup>2)</sup> 何云斌<sup>1)†</sup>

1) (有机化工新材料湖北省协同创新中心, 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

2) (湖北大学物理与电子技术学院, 武汉 430062)

(2016年4月22日收到; 2016年5月31日收到修改稿)

ZnO的能带工程是当前ZnO研究的热点之一. 通过等价阳离子如Cd, Be, Mg等部分取代Zn形成CdZnO, BeZnO, MgZnO等合金来调控ZnO带隙的研究已广泛开展. 其中, Cd的掺杂可以减小ZnO的禁带宽度, 使CdZnO合金在紫外-可见光波段光电器件中具有潜在的应用价值. 本文利用第一性原理计算结合集团展开法, 通过研究纤锌矿(WZ)和岩盐矿(RS)型Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金不同Cd掺杂含量下各种构型的形成能, 发现了纤锌矿结构的两种亚稳相Cd<sub>1/3</sub>Zn<sub>2/3</sub>O, Cd<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>O; 对其晶格常数、键长、键角和电子结构的分析表明, 随着Cd掺杂量的增大, 晶格常数 $a, c$ 均逐渐增大, 而 $c/a$ 值逐渐减小, O—Zn(Cd)—O键角及合金禁带宽度均逐渐减小. 通过对Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金的有效集团交互系数的分析得出, 两个原子组成的集团中其有效集团交互系数最大, 表明两原子集团对用集团展开法计算的形成能贡献最大. 通过比较第一性原理计算的形成能和集团展开法拟合计算得到的形成能, 发现两者相差很小, 表明采用集团展开法拟合计算Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金的形成能准确、可靠. 通过对大量Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金的形成能分析发现, 大部分Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O的形成能比同组分的ZnO与CdO混合相的能量高, 表明ZnO和CdO互溶时会形成固溶度间隙, 低温下难以实现全组分固溶. 在此基础上, 我们计算了WZ-和RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O随机合金的形成能并得到了相图. 对于纤锌矿结构, 其临界温度为1000 K; 对于岩盐矿结构, 其临界温度为2250 K. 更高的临界温度表明Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O难以形成岩盐矿结构的合金. 进一步计算获得WZ-和RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O的两相相图, 发现Cd较易固溶于WZ-ZnO中, 而Zn较难固溶于RS-CdO中.

**关键词:** Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金, 第一性原理计算, 集团展开法, 形成能**PACS:** 73.61.Ga, 71.15.Mb, 61.50.Ah, 61.66.Dk**DOI:** 10.7498/aps.65.157303

## 1 引言

ZnO属于II-VI族半导体氧化物, 是一种宽禁带(室温下3.37 eV)、激子束缚能大(60 meV)的直接带隙半导体材料, 在光电器件领域具有巨大的潜在应用价值, 是国内外迅速发展的热点研究材料之一<sup>[1-4]</sup>. 当前, ZnO的能带工程和p型掺杂是ZnO材料研究的两大热点和难点. 通过等价阳离子部分取代Zn形成ZnMeO ( $Me = Cd, Be, Mg$ 等)合金来调控ZnO带隙的相关工作已广泛开展. 其中, Cd

的掺杂可以减小ZnO的禁带宽度<sup>[5]</sup>, 通过改变Cd的掺杂浓度, 可以实现CdZnO禁带宽度在紫外-可见光波段内自由调控, 使Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金成为制备紫外-可见光波段光电器件的潜在材料.

虽然ZnO和CdO都是II-VI族金属氧化物, 并且Zn<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的离子半径比较接近(Zn<sup>2+</sup>离子半径为0.60 Å, Cd<sup>2+</sup>离子半径为0.74 Å), 但是常温常压下ZnO和CdO的稳定相结构却有很大差别, ZnO具有纤锌矿结构(WZ), 而CdO具有岩盐矿结构(RS). 由于ZnO和CdO稳定相结构的差异,

\* 国家自然科学基金(批准号: 51572073, 61274010, 11574074)、湖北省自然科学基金(批准号: 2015CFB265, 2015CFA038)和教育部分高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20124208110005, 20124208120006)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ybhe@hubu.edu.cn

使得Cd在ZnO中的固溶度比较低,即 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的固溶度有限. Makino等<sup>[6]</sup>利用脉冲激光沉积手段在蓝宝石(0001)基底上成功制备出具有 $c$ -轴取向的单相纤锌矿结构的 $Cd_xZn_{1-x}O$ 薄膜, Cd在ZnO中的最大固溶度达到7%,明显高于热力学平衡条件下的最大固溶度2%<sup>[6]</sup>. Bertram等<sup>[7]</sup>采用空间分辨的低温阴极射线光谱方法分析了 $Cd_xZn_{1-x}O$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ )合金薄膜中的相分离现象,发现当Cd在ZnO中的固溶度大于或者等于1.3%时, $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金中出现富Cd和贫Cd纳米级区域,表明WZ- $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金薄膜中出现了化学相分离. Sakurai等<sup>[8]</sup>利用分子束外延手段在 $a$ 面蓝宝石衬底制备了 $Cd_xZn_{1-x}O$ 薄膜,通过X射线衍射发现ZnO和CdO发生了结构相分离,并且分析了 $Cd_xZn_{1-x}O$ 薄膜的蓝色冷光的起源. 同样,也有许多研究人员采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)来研究 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的电子结构和热力学性质等. Miloua等<sup>[9]</sup>采用全势线性缀加平面波(full potential-linearized augmented plane waves, FP-LAPW)结合局域密度近似(local density approximation, LDA)的方法研究了RS- $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的晶体结构和热力学性质,计算了有序相和无序相RS- $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的形成能,发现RS- $Cd_xZn_{1-x}O$ 的形成能都为正值,表明岩盐矿结构ZnO和CdO互溶时会形成固溶度间隙,并且通过计算RS- $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的相图,得到临界温度 $T = 2535$  K. 但是,文中采用的是随意选取的 $Cd_xZn_{1-x}O$ 有序合金结构,不能很好地反映无序随机结构的情况. Tang等<sup>[10]</sup>采用密度泛函理论结合投影缀加平面波(projector augmented waves, PAW)方法研究了Cd掺杂WZ-ZnO的晶格常数、电子能带结构和电子态密度(DOS)与Cd含量的关系,详细地分析了Cd掺杂之后ZnO禁带宽度下降的机理. Fan等<sup>[11]</sup>采用第一性原理计算方法研究了 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的相稳定、晶体结构和电子结构性质,发现当 $x = 0.75$ 时, $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金将从纤锌矿结构转变为岩盐矿结构. 该结果与本文 $x$ 约为0.7时发生相转变的结论比较接近,但是Fan等采用的是在三个16原子的超晶胞中( $1 \times 1 \times 2$  B1相,  $2 \times 2 \times 1$ 和 $2 \times 1 \times 2$  B4相)通过原子替位以生成合金结构,亦不能很好地反映无序随机结构的情况.

本文利用第一性原理计算结合集团展开法,研究了纤锌矿和岩盐矿型 $Cd_xZn_{1-x}O$ 的形成能,获取了一系列 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的有序相结构,在考虑各种掺杂构型的前提下,系统地研究了不同Cd掺杂浓度和不同结构对 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金形成能的影响. 计算了WZ- $Cd_xZn_{1-x}O$ 和RS- $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的有效集团交互系数. 同时,比较了第一性原理计算的形成能和集团展开法拟合计算的形成能. 最后,计算归纳出纤锌矿和岩盐矿 $Cd_xZn_{1-x}O$ 的相图.

## 2 计算方法及计算模型

### 2.1 集团展开法

在计算 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金的相平衡和基态结构时,原则上要计算出每一种合金构型的总能. 含有 $N$ 个阳离子的 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金,总共有 $2^N$ 个可能的合金构型. 随着原子数 $N$ 的逐渐变大,合金构型的数目就逐渐变多,如此庞大的计算量以致于使用现代高性能计算机也难以计算出每一种合金构型的总能. 这时,可以采用集团展开法通过类Ising哈密顿函数来计算任何合金构型的总能. 集团展开法是一种通过对第一性原理计算的结构进行拟合,获得有效集团交互系数(effective cluster interaction, ECI),然后通过有效集团交互系数计算各种构型的能量的方法<sup>[12]</sup>. 类Ising哈密顿函数的表达式如下:

$$E(\alpha) = J_0 + \sum_i J_i \sigma_i(\alpha) + \sum_{j < i} J_{ij} \sigma_i(\alpha) \sigma_j(\alpha) + \sum_{k < j < i} J_{ijk} \sigma_i(\alpha) \sigma_j(\alpha) \sigma_k(\alpha) + \dots, \quad (1)$$

其中, $\alpha$ 表示可能的合金集团构型; $J$ 表示有效集团交互系数; $\sigma_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ )表示合金晶格模型中的“自旋”变量,当位置 $i$ 被Zn原子占有时,自旋向上( $\sigma_i = 1$ ),当位置 $i$ 被Cd原子占有时,自旋向下( $\sigma_i = -1$ ).

本文以不同构型的能量作为集团参数,通过拟合得到有效集团交互系数,然后通过有效集团交互系数计算出各种构型的能量.

### 2.2 密度泛函理论计算

本文的第一性原理计算采用的是基于密度泛函理论<sup>[13]</sup>的Quantum ESPRESSO软件包<sup>[14]</sup>.

电子与电子之间的交换关联势采用局域密度近似<sup>[15]</sup>的泛函进行处理. 所选赝势为超软赝势<sup>[16]</sup>. 平面波的截断能量为  $E_{\text{cut}} = 817 \text{ eV}$ . 通过采用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[17]</sup>选取布里渊区  $k$  空间网格点来进行电荷密度和体系总能量的布里渊区积分计算, 根据不同的合金构型自动选取  $k$  网格点数目, KPPRA 参数设置为 1000. 电子结构自洽计算的收敛精度为  $1.36 \times 10^{-6} \text{ eV}$ . 原子结构优化的收敛精度为每个原子上的作用力小于  $1.36 \times 10^{-2} \text{ eV}$ .

本文计算中采用 Alloy Theoretic Automated Toolkit<sup>[18]</sup> (ATAT 软件) 获取一系列不同 Cd 掺杂浓度的 ZnO 原胞, 通过第一性原理计算完成结构优化后, 将其总能量作为集团展开法的输入值拟合出有效集团相互作用系数. 在交叉验证得分收敛后, 通过方程 (1) 即可快速计算出大量任意构型下的有序合金的形成能.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的集团展开数据

图 1 给出了  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的形成能. 其中, 蓝色菱形标示 (known str.) 的是通过第一性原理计算出的  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的形成能, 红色十字标志 (predicted) 的数据表示利用集团展开法计算出的  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的形成能, 蓝色星号 (known gs.) 给出的是用第一性原理计算出的基态.

通过图 1 (a) 可以看出, 所有有序构型的 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能整体呈现一个倒置的“船型”, 绝大部分有序构型的总能量大于相应的 ZnO 与 CdO 混合相的能量, 表明 ZnO 和 CdO 互溶时会形成固溶度间隙, 这和文献<sup>[19]</sup>报道的 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  形成能的结果一致. 从图中可以看出, 当 Cd 的掺杂浓度为 0.333, 0.667 时, WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能为负值, 表明此条件下, ZnO 和 CdO 有可能形成亚稳合金相. Yong 等<sup>[20]</sup>采用第一性原理结合集团展开法研究  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金相分离的物理起源问题时, 也同样发现 WZ- $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金中存在类似的亚稳相 ( $\text{Be}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$  相和  $\text{Be}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  相). 当 Cd 含量相同时, 不同构型的 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能不同, 表明原子构型对 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能具有显著影响. 对于相同的成分, 不同构型中 Zn-O 键和 Cd-O 键的数目分别相同, 如果仅考虑

Zn-O 键和 Cd-O 键的能量, 相同成分不同构型的形成能应该相等. 但从方程 (1) 可以看出, 体系能量除了 Zn-O 键和 Cd-O 键能量外还具有双原子集团、三原子集团和四原子集团的贡献, 即从图 2 中可以看出,  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的双原子至四原子集团的有效集团交互系数 ECI 均不为零, 其中双原子集团 ECI 最大, 因此对于相同的成分, 不同构型的形成能不同.

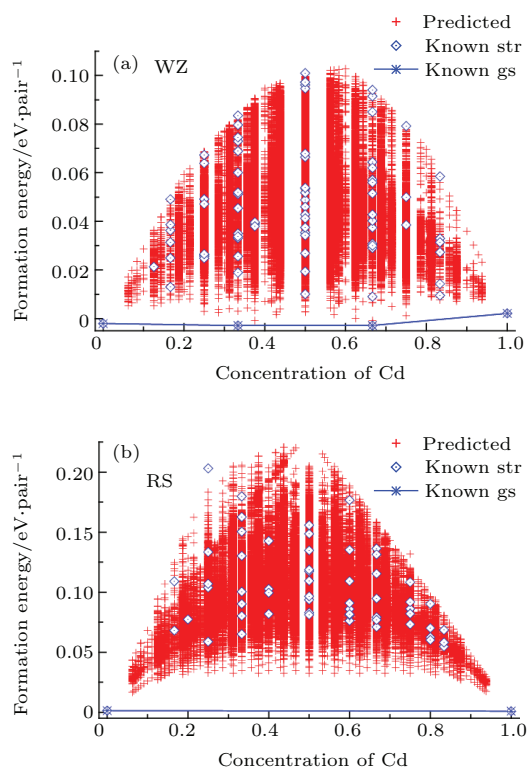


图 1 (网刊彩色) (a) 纤锌矿型和 (b) 岩盐矿型  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能

Fig. 1. (color online) Formation energies of (a) WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and (b) RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .

通过图 1 (b) 可以看出, 所有构型的 RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能和 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能相似, 大部分构型的形成能都大于 ZnO 与 CdO 混合相的能量, 这和文献<sup>[9,19]</sup>中报道 RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  形成能的结果一致. 通过分别比较纤锌矿和岩盐矿 ZnO 和 CdO 的总能量, 发现 RS-ZnO 的总能量比 WZ-ZnO 高  $0.2143 \text{ eV/pair}$ , WZ-CdO 的总能量比 RS-CdO 高  $0.1454 \text{ eV/pair}$ , 因此 ZnO 的热力学稳定相为纤锌矿结构, 而 CdO 的热力学稳定相为岩盐矿结构, 这和 Pu 等<sup>[21]</sup>报道的结果一致.

图 2 给出了 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  和 RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的有效集团交互系数. 从图中可以看出, 随着集团原子数的增大, 有效集团交互系数逐渐



收敛,而且收敛较快.其中双原子集团所占权重最大,因而对合金形成能的贡献最大.对于WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ,双原子集团直径为5—10 Å时,有效集团交互系数较大.双原子最近邻和次近邻集团交互系数为正值表明合金具有形成有序相的趋势[22].对于RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ,双原子集团直径为3—7 Å时,有效集团交互系数较大.其中,最近邻双原子集团交互系数为负值,表明合金具有相分离的趋势[22],而次近邻双原子集团交互系数为正,表现出有序化趋势.对于岩盐矿结构而言,有序化与无序化趋势共存,两种机理相互竞争降低了RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的共溶度.

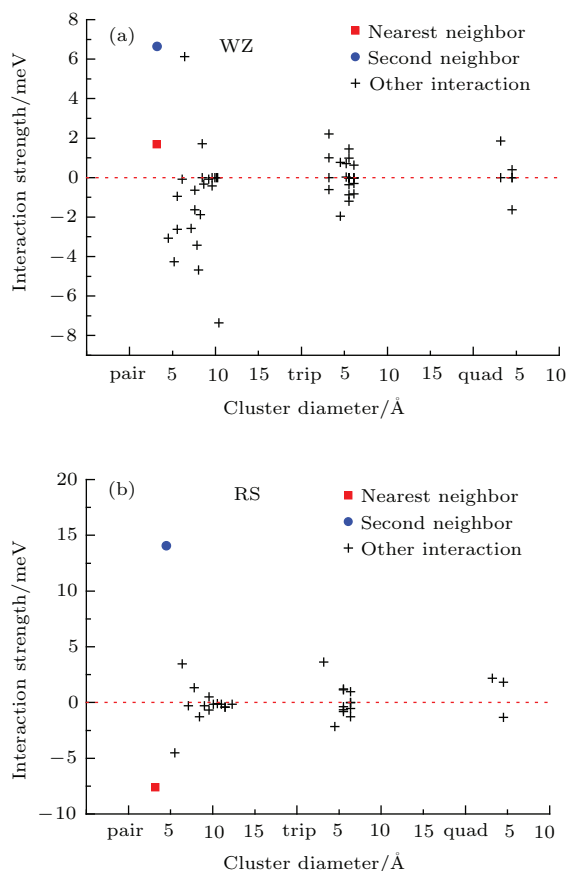


图2 (网刊彩色) (a) 纤锌矿型和(b)岩盐矿型  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的有效集团交互系数  
Fig. 2. (color online) Effective cluster interactions of (a) WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and (b) RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .

图3是由第一性原理计算和用集团展开法拟合计算的  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金形成能的对比图.红色五角星标示WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的数据点,蓝色五角星标示的是RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的数据点.通过图3可以看出,由第一性原理计算的形成能和用集团展开法拟合计算的形成能基本上都相等,汇于虚线  $y = x$  上,表明用集团展开法计算的形成能很

准确,误差很小.WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的交叉验证得分为3.5 meV,RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的交叉验证得分为3.7 meV.

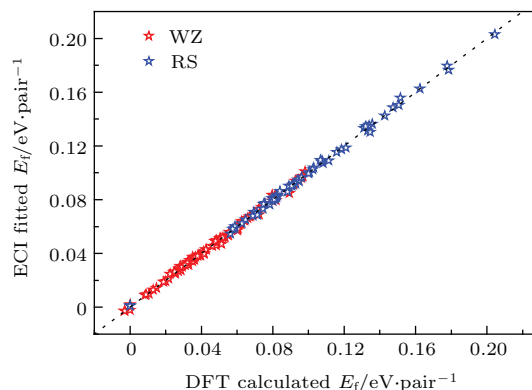


图3 (网刊彩色) 第一性原理和集团展开法拟合计算的纤锌矿和岩盐矿  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金形成能的对比  
Fig. 3. (color online) DFT-calculated vs ECI-fitted formation energy of WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .

### 3.2 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的亚稳态结构分析

#### 3.2.1 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金亚稳态的晶体结构

首先,对纤锌矿结构的ZnO, CdO,  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ 和  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ 进行了结构优化,晶格常数的结果如表1所列,键长和键角的结果如表2所列. ZnO的稳定结构是六方纤锌矿结构,属于  $P_{63MC}$  空间群,对称性为  $C_{6V-4}$ ,计算所得的晶

表1 结构优化后 ZnO, CdO,  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ 和  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  晶格常数计算值与文献中数据的比较  
Table 1. The calculated lattice constants of ZnO, CdO,  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$  and  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  after structural relaxation, in comparison with corresponding theoretical and experimental data in the literature.

	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$c/a$	$u$	文献
ZnO	0.3194	0.5165	1.617	0.377	本文
	0.3258	0.5220	1.602	0.380	实验[23]
	0.3283	0.5309	1.617	0.377	理论[24]
	0.3292	0.5292	1.608	0.379	理论[25]
$\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$	0.3280	0.5297	1.615	0.378	理论[10]
	0.3320	0.5272	1.5881	0.3822	本文
$\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$	0.3457	0.5392	1.5597	0.3870	本文
CdO	0.3629	0.5388	1.485	0.401	本文
	0.3678	0.5825	1.584	0.383	理论[24]
	0.3660	0.5560	1.519	0.394	理论[26]
	0.3674	0.5811	1.582	0.383	理论[10]

格常数  $a = b = 0.319$  nm,  $c = 0.516$  nm, 其中  $c/a = 1.617$ , 比理想的六方密堆积结构的 1.633 稍小, 其晶格由氧的六方密堆积和锌的六方密堆积反向套构而成, 如图 4(a) 所示. 从图中可以看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥(四面体), 它的棱长小于底面边长, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长. 六方纤锌矿结构的 CdO 与 ZnO 相似, 如图 4(b) 所示, 计算所得的晶格常数  $a = b = 0.363$  nm,  $c = 0.539$  nm,  $c/a = 1.485$ , 晶格常数  $a$  和  $c$  都比 WZ-ZnO 的大, 这是由于 Cd 的原子半径比 Zn 的更大. 图 4(c) 和图 4(d) 显示了

Cd 部分替换 Zn 后的  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$  和  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  超原胞结构. 从表 1 可以看出, 本文计算的 CdO 与 ZnO 的晶格常数与文献中报道的很接近; 随着 Cd 掺杂量的增加, 晶格常数  $a$  和  $c$  均逐渐增大, 而  $c/a$  值逐渐减小. 由于  $\text{Cd}^{2+}$  的离子半径 ( $0.74 \text{ \AA}$ ) 大于  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径 ( $0.60 \text{ \AA}$ ), 所以表 2 中 Cd—O 键比 Zn—O 键的键长更长. 从表 2 中亦可看出, 随着 Cd 掺杂浓度的增大, O—Zn(Cd)—O 键角具有减小的趋势, 这主要是由于 CdO 中 O—Cd—O 键角小于 ZnO 中的 O—Zn—O 键角.

表 2 结构优化后 ZnO, CdO,  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$  和  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  的键长和键角的比较  
Table 2. Bond lengths and bond angles of ZnO, CdO,  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$  and  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  after structural relaxation.

	Zn—O/Å	Cd—O/Å	O—Zn—O/(°)	O—Cd—O/(°)
ZnO	1.950±0.003		108.814±0.001	
$\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$	1.944±0.005	2.177±0.017	108.493±0.998	105.777±1.189
$\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$	1.939±0.006	2.171±0.016	108.196±0.810	105.553±1.395
CdO		2.165±0.026		103.167±0.001

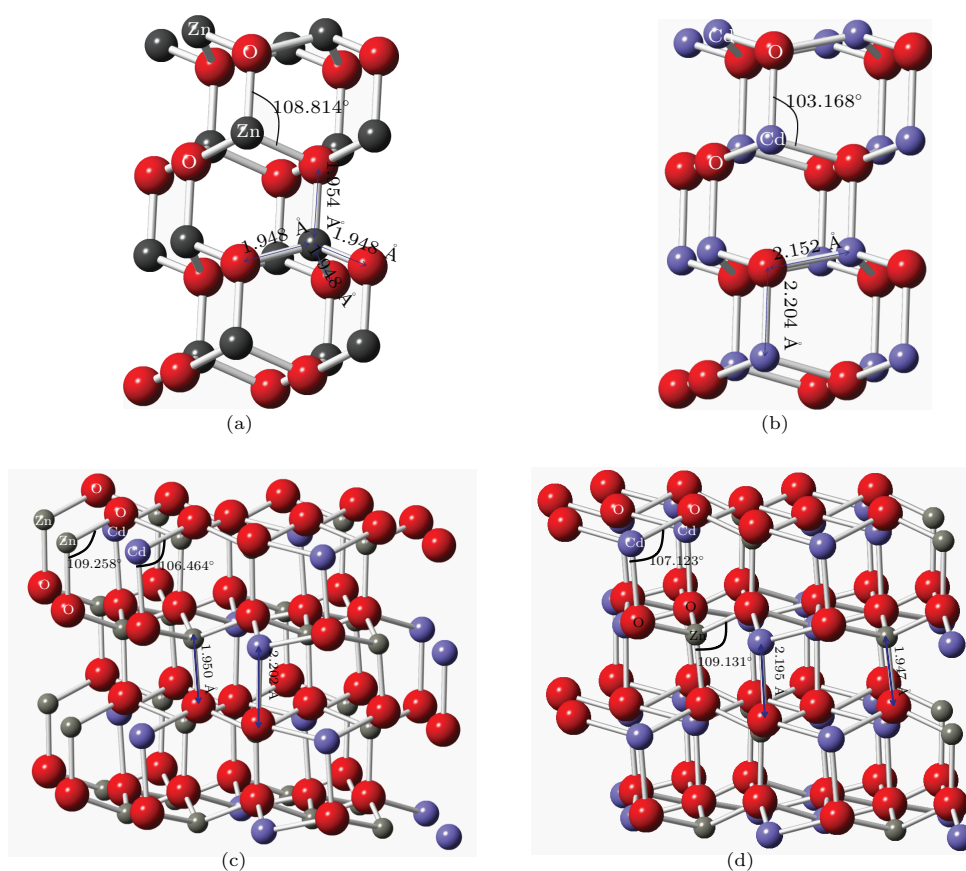


图 4 (网刊彩色) 纤锌矿型 (a) ZnO, (b) CdO, (c)  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ , (d)  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  的晶体结构  
Fig. 4. (color online) Ball-stick model of the wurtzite structure of (a) ZnO, (b) CdO, (c)  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$  and (d)  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ .

### 3.2.2 WZ-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O合金亚稳态的电子结构

晶体结构优化后, 我们计算了纤锌矿结构的 ZnO, CdO 的总 DOS、分态密度 (PDOS) 和能带结构. 由于采用 LDA 计算的能带带隙比实验值普遍偏小, 所以文中采用 GPAW 中的 GLLB-sc 函数来计算带隙<sup>[27,28]</sup>. 采用 GLLB-sc 函数计算的带隙通常与实验值比较接近, 例如: 采用 GLLB-sc 函数计算 AlAs 的带隙为 2.49 eV (实验值为 2.32 eV, LDA 计算值为 1.34 eV)<sup>[28]</sup>, LiF 的带隙为 14.96 eV (实验值为 14.2 eV, LDA 计算值为 8.78 eV)<sup>[28]</sup>. 图 5 为 ZnO 的能带结构和电子态密度分布. 由图 5(a) 可知, ZnO 的禁带宽度最窄的地方出现在  $\Gamma$  点上, 为直接带隙, 禁带宽度为 3.78 eV, 该计算值与实验值 3.37 eV<sup>[29]</sup> 基本一致.

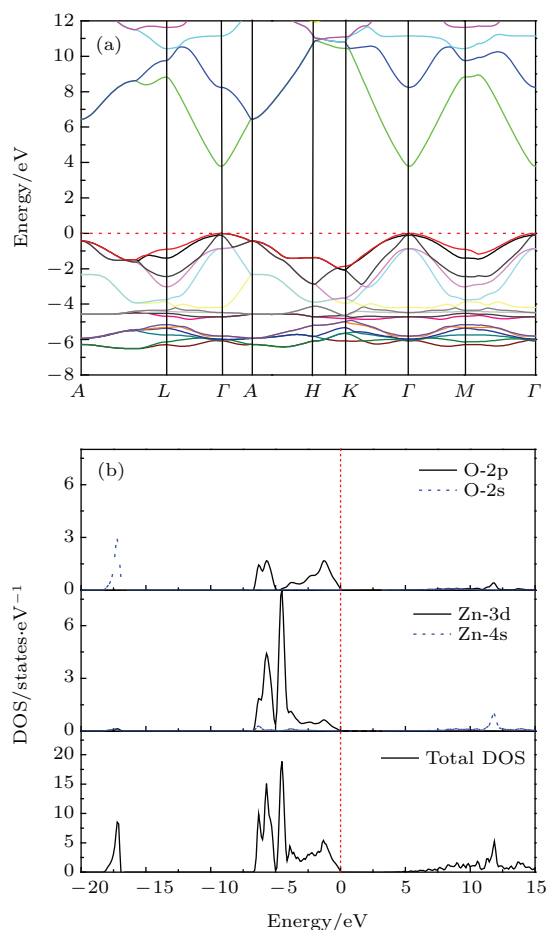


图 5 (网刊彩色) 纤锌矿 ZnO 的 (a) 能带结构, (b) DOS 和 PDOS

Fig. 5. (color online) (a) Energy band structure and (b) density of states (DOS) of WZ-ZnO.

由图 5 中的 DOS 以及 Zn 和 O 的 PDOS 可以看出, ZnO 的价带最底部由 O-2s 态占据, 在费米面附

近则主要由 Zn-3d 电子和 O-2p 电子杂化而成. Zn-3d 电子主要分布在 -6.5—3.0 eV 的能量区间, 与实验值 -7.5 eV<sup>[30]</sup> 相差较大, 这主要是由于 DFT 理论计算中 Zn-3d 与 O-2p 过度耦合所致; O-2p 电子主要分布在 -6.3—0 eV 的能量区间, 即价带顶 (VBM) 主要由 O-2p 电子主导. 导带主要由 Zn-4s 电子占据, 因此导带底 (CBM) 的位置取决于 4s 电子的最低能量. 所以 ZnO 的带隙宽度主要由 O-2p 和 Zn-4s 电子能级所决定.

计算得到的 CdO 的能带结构、总电子态密度和分态密度如图 6 所示. 与 ZnO 相比, CdO 理论带隙宽度减小为 2.36 eV, 与实验值 2.3 eV<sup>[31]</sup> 比较接近.

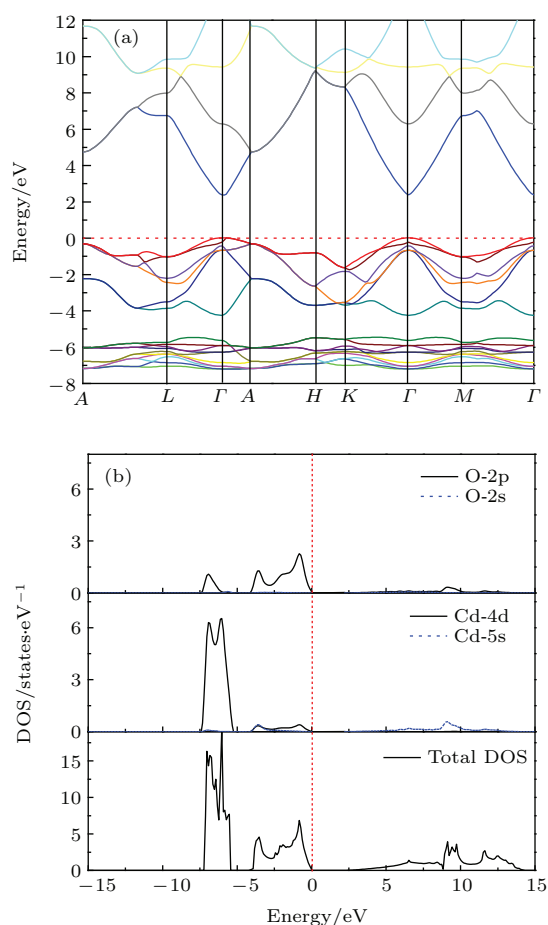


图 6 (网刊彩色) 纤锌矿 CdO 的 (a) 能带结构, (b) DOS 和 PDOS

Fig. 6. (color online) (a) Energy band structure and (b) DOS of WZ-CdO.

比较计算得到的 ZnO 和 CdO 的能带结构, 可以发现 CdO 的导带和 ZnO 的导带形状类似, 而 CdO 的价带结构却与 ZnO 的有着一定的区别. 由图 6(b) 可以看出, 尽管 O-2p 和 Cd-4d 分别占据价带的高能态和 low 能态, 但 Cd-4d 的分态密度分布

是局域化的, O-2p和Cd-4d之间的杂化程度较低, 这主要是由于Cd-4d轨道比Zn-3d轨道能量更低所致.

对于Cd掺杂ZnO的电子结构分析, 我们首先对 $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ 和 $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ 的晶体结构和原子位置进行了结构优化. 图7和图8分别给出了 $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ 和 $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ 的能带结构、总电子态密度和分态密度.

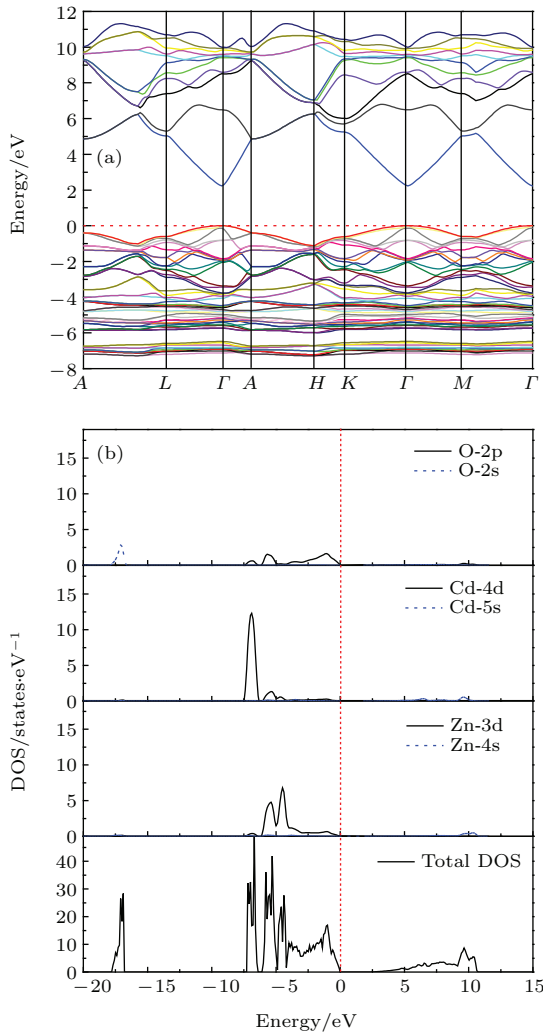


图7 (网刊彩色) 纤锌矿 $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ 的(a)能带结构, (b) DOS和PDOS  
Fig. 7. (color online) (a) Energy band structure and (b) DOS of WZ- $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ .

从图7和图8中可以看出,  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ 和 $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ 的价带中包含有Cd-4d, Zn-3d和O-2p态. 与纯的ZnO晶体相比, VBM还是主要由O-2p电子主导, 但CBM并不完全由Zn-4s占据, 同时包含有Cd-5s的贡献. 此时,  $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$ 的带隙宽度为2.23 eV,  $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ 的带隙宽度为1.78 eV, 与ZnO相比禁带宽度减小, 这一结论与实

验结果一致[8]. Cd掺入ZnO后, 随着Cd掺杂量的增加,  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 中的p-d排斥效应逐渐增强, 从而导致 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 中的VBM随着掺杂量的增加而上升; 同时, 由于Zn-4s和Cd-5s的杂化效应引起了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的CBM下降, 最终导致禁带宽度减小[10].

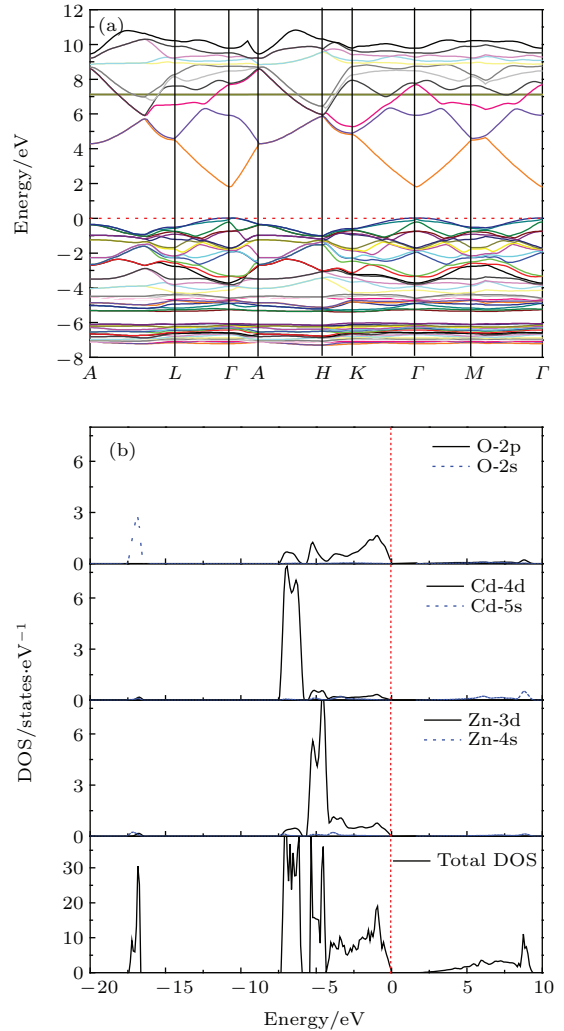


图8 (网刊彩色) 纤锌矿 $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ 的(a)能带结构, (b) DOS和PDOS  
Fig. 8. (color online) (a) Energy band structure and (b) DOS of WZ- $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$ .

### 3.3 WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的相图

本文采用(2)式计算得到WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的不含振动自由能的吉布斯自由能.

$$\Delta G(x, T) = \Delta H(x, T) - T\Delta S(x), \quad (2)$$

式中,  $\Delta G$ 表示吉布斯自由能,  $\Delta H$ 表示形成能,  $\Delta S$ 为混合熵,  $T$ 为温度.



对于无序相合金的形成能 [32]:

$$E_{\text{random}} = \sum_{\alpha} J_{\alpha} m_{\alpha} \langle \sigma \rangle^{n_{\alpha}}, \quad (3)$$

其中,  $\alpha$  表示可能的合金构型;  $J$  表示有效集团交互系数;  $m$  表示等价集团个数; 对于无序合金而言,  $\langle \sigma \rangle = 2x - 1$ ;  $n_{\alpha}$  表示集团中原子占位的数目.

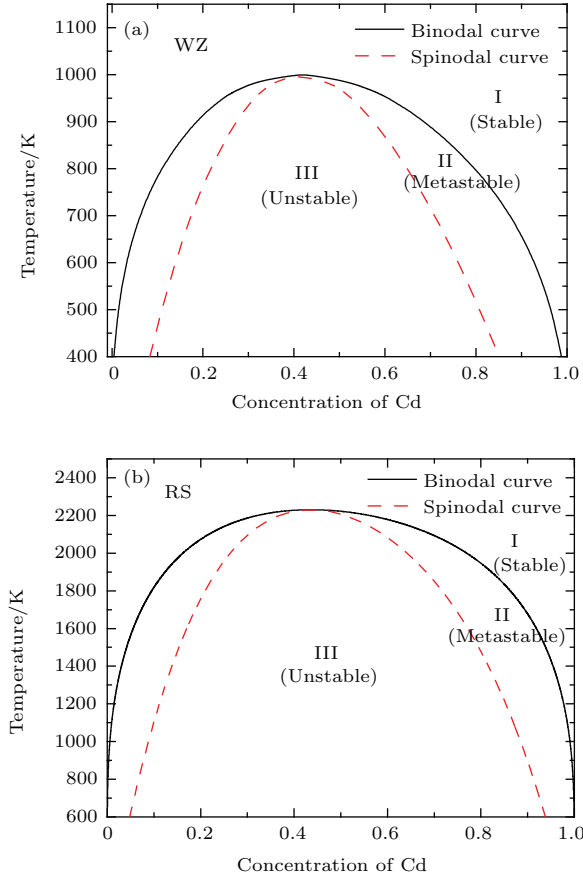


图9 (网刊彩色) (a) 纤锌矿型和 (b) 岩盐矿型  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的相图

Fig. 9. (color online) The calculated phase diagrams of (a)  $\text{WZ-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and (b)  $\text{RS-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .

由图 9 (a) 可以看出,  $\text{WZ-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  相变临界温度  $T_c = 1000$  K, 临界点为  $x = 0.44$ , 即偏  $\text{ZnO}$  端, 说明  $\text{Zn}$  较易固溶于  $\text{CdO}$  中, 而  $\text{Cd}$  较难固溶于  $\text{ZnO}$  中, 这是由  $\text{CdO}$  和  $\text{ZnO}$  之间键强度的不对称性所导致 [33]. 在实验上, Makino 等 [6] 采用脉冲激光沉积制备  $\text{WZ-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜, 报道了在富  $\text{Zn}$  端, 沉积温度为 673 K 时,  $\text{Cd}$  在  $\text{ZnO}$  中的最大固溶度为 0.07, 与本文 673 K 时固溶度约 0.06 相一致. Bertram 等 [7] 采用空间分辨的低温阴极射线光谱方法分析了在  $c$  面蓝宝石上生长的  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0.003 \leq x \leq 0.02$ ) 合金薄膜的相分离现象, 发现当  $\text{Cd}$  在  $\text{ZnO}$  中的固溶度  $x \geq 0.013$  时,  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金中出现富  $\text{Cd}$  和贫  $\text{Cd}$  纳米级区域.

通过图 9 (b) 可以看出, 当温度为 2000 K 时,  $\text{Cd}$  在  $\text{ZnO}$  中的固溶度为 0.16,  $\text{Zn}$  在  $\text{CdO}$  中的固溶度为 0.23. 这表明  $\text{Zn}$  较易固溶于  $\text{CdO}$  中,  $\text{Cd}$  较难固溶于  $\text{ZnO}$  中. 同时, 由图 9 (b) 可以看出  $\text{RS-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  相变临界温度  $T_c = 2230$  K, 临界点为  $x = 0.43$ . 文献 [9] 中也采用了类似的方法研究了  $\text{RS-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的相图, 发现  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的相变临界温度  $T_c = 2535$  K. 本文与文献 [9] 报道的  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的相图变化趋势是一致的, 但是文献 [9] 中采用了任意选取的原子替位以生成合金结构, 该方法并不能很好地反映无序随机结构的情况.

为了计算  $\text{WZ-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  和  $\text{RS-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的两相相图, 我们利用 (4) 和 (5) 式得到  $\text{WZ-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  和  $\text{RS-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的吉布斯自由能.

$$\begin{aligned} \Delta G(x, T)_{\text{WZ}} &= \Delta H(x, T)_{\text{WZ}} - T\Delta S(x, T) + x\mu_{\text{WZ-CdO}} \\ &\quad + (1-x)\mu_{\text{WZ-ZnO}}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(x, T)_{\text{RS}} &= \Delta H(x, T)_{\text{RS}} - T\Delta S(x, T) + x\mu_{\text{RS-CdO}} \\ &\quad + (1-x)\mu_{\text{RS-ZnO}}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中,  $\Delta G$  表示吉布斯自由能,  $\Delta H$  表示形成能,  $\Delta S$  为混合熵,  $\mu$  表示化学势,  $T$  为温度.

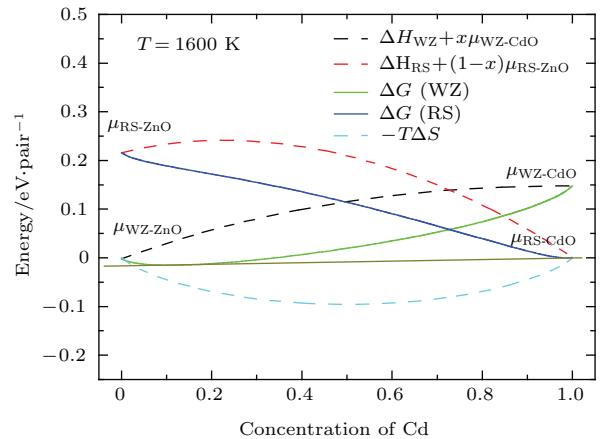


图10 (网刊彩色) 在 1600 K 时纤锌矿和岩盐矿型  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的形成能  $\Delta H + x\mu_{\text{WZ-CdO}}$ ,  $\Delta H + (1-x)\mu_{\text{RS-ZnO}}$ , 吉布斯自由能  $\Delta G$  和  $-T\Delta S$

Fig. 10. (color online) The formation energies ( $\Delta H + x\mu_{\text{WZ-CdO}}$  and  $\Delta H + (1-x)\mu_{\text{RS-ZnO}}$ ), Gibbs free energy  $\Delta G$  and  $-T\Delta S$  of  $\text{WZ-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and  $\text{RS-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  at 1600 K.

图 10 示出了计算吉布斯自由能的过程, 然后通过求解 WZ-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 和 RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 合金的吉布斯自由能的公切线, 得到 1600 K 时 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的相分离点. 通过计算不同温度下的相分离点, 最后获得 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 结构相转变的相图(如图 11 所示). 因本工作重点关注 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 合金固溶体, 故两相相图的最高温度取至 1750 K (低于 CdO 和 ZnO 的熔点<sup>[34]</sup>), 即没有考虑液相(气相)竞争的情况.

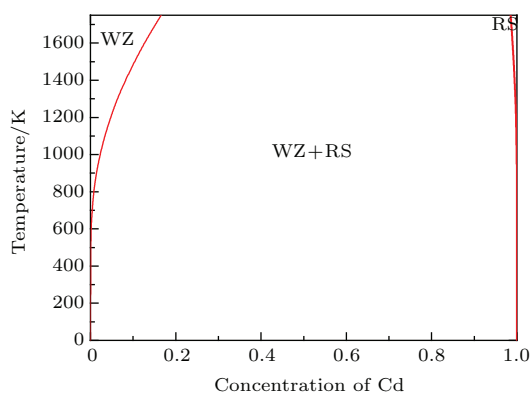


图 11 (网刊彩色) 纤锌矿型和岩盐矿型 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的两相相图

Fig. 11. (Color online) The calculated phase diagram of WZ-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O and RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O.

通过图 11 可以看出, 当温度为 1600 K 时, Cd 在 WZ-ZnO 中的固溶度为 0.13, Zn 在 RS-CdO 中的固溶度为 0.01. 因此, Cd 较易固溶于 WZ-ZnO 中, 而 Zn 较难固溶于 RS-CdO 中. 这和前面计算集团交互系数所得到的结论相一致: 对于 WZ-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, 双原子最近邻和次近邻集团交互系数为正值表明合金具有形成有序相的趋势; 对于岩盐矿结构而言, 有序化与无序化趋势共存, 两种机制相互竞争降低了 RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的共溶度. 文献<sup>[19]</sup>同样通过对纤锌矿和岩盐矿型 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的两相相图的分析, 得出 Cd 较易固溶于 WZ-ZnO 中, 而 Zn 较难固溶于 RS-CdO 中的结论.

#### 4 总结和结论

本文采用第一性原理计算结合集团展开法, 研究了 WZ-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 和 RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的热力学性质. 通过对 WZ-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 和 RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 形成能的计算, 发现大部分的形成能都比同组分的 ZnO 与 CdO 混合相的能量高, 表明 ZnO 和 CdO 互溶时会形成固溶度间隙, 低温下难以实现全组

分固溶. 通过对纤锌矿结构亚稳相 Cd<sub>1/3</sub>Zn<sub>2/3</sub>O, Cd<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>O 的晶格常数、键长、键角和电子结构进行分析, 发现随着 Cd 掺杂量的增大, 晶格常数 *a* 和 *c* 均逐渐增大, 而 *c/a* 值逐渐减小, O—Zn(Cd)—O 键角和合金禁带宽度也逐渐变小. 通过对 WZ-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 和 RS-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的有效集团交互系数的计算, 得出两个原子组成的集团, 有效集团交互系数最大, 表明双原子集团对形成能的贡献最大, 所占权重最大. 同时, 比较了第一性原理计算的形成能和集团展开法拟合计算的形成能, 发现两者基本相等, 表明对于 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 体系, 可用集团展开法快速准确地计算合金的形成能. 最后, 通过计算纤锌矿和岩盐矿 Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的两相相图发现, Cd 较易固溶于 WZ-ZnO 中, 而 Zn 较难固溶于 RS-CdO 中.

#### 参考文献

- [1] Yang W F, Chen R, Liu B, Wong L M, Wang S J, Sun H D 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 113521
- [2] Sadofev S, Blumstengel S, Cui J, Puls J, Rogaschewski S, Schaefer P, Henneberger F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 201907
- [3] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu S F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M 2005 *Nat. Mater.* **4** 42
- [4] Chung K, Lee C, Yi G C 2010 *Science* **330** 655
- [5] Ma X Y, Chen P L, Zhang R J, Yang D R 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 6599
- [6] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Shiroki R, Tamura K, Yasuda T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1237
- [7] Bertram F, Giemsch S, Forster D, Christen J, Kling R, Kirchner C, Waag A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061915
- [8] Sakurai K, Takagi T, Kubo T, Kajita D, Tanabe T, Takasu H, Fujita S, Fujita S 2002 *J. Cryst. Growth* **237-239** 514
- [9] Miloua R, Miloua F, Arbaoui A, Kebbab Z, Benramdane N 2007 *Solid State Commun.* **144** 5
- [10] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1066 (in Chinese) [唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 赵纪军, 张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1066]
- [11] Fan X F, Sun H D, Shen Z X, Kuo J L, Lu Y M 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 235221
- [12] Ravi C, Sahu H K, Valsakumar M C, van de Walle A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 104111
- [13] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** B864
- [14] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [15] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [16] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

- [18] Van de Walle A, Asta M, Ceder G 2002 *CALPHAD* **26** 539
- [19] Yin W J, Dai L L, Zhang L, Yang R, Li L W, Guo T, Yan Y F 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 023707
- [20] Yong D Y, He H Y, Su L X, Zhu Y, Tang Z K, Zeng X C, Pan B C 2015 *Nanoscale* **7** 9852
- [21] Pu C Y, Tang X, Lü H F, Zhang Q Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037101 (in Chinese) [濮春英, 唐鑫, 吕海峰, 张庆瑜 2011 物理学报 **60** 037101]
- [22] Ravi C, Panigrahi B K, Valsakumar M C, van de Walle A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 054202
- [23] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, Polian A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [24] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [25] Jaffe J, Snyder J, Lin Z, Hess A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [26] Guerrero-Moreno R J, Takeuchi N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205205
- [27] Mortensen J J, Hansen L B, Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035109
- [28] Kuisma M, Ojanen J, Enkovaara J, Rantalala T T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115106
- [29] Sun H Q, Ding S F, Wang Y T, Deng B, Fan G H 2008 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **24** 1233 (in Chinese) [孙慧卿, 丁少锋, 王雨田, 邓贝, 范广涵 2008 物理化学学报 **24** 1233]
- [30] Powell R A, Spicer W E, McMenamin J C 1971 *Phys. Rev. Lett.* **27** 97
- [31] Kang H S, Lim S H, Kim J W, Chang H W, Kim G H, Kim J H, Lee S Y, Li Y, Lee J S, Lee J K, Nastasi M A, Crooker S A, Jia Q X 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 70
- [32] Liu J Z, Van de Walle A, Ghosh G, Asta M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 144109
- [33] Gan C K, Fan X F, Kuo J L 2010 *Comp. Mater. Sci.* **49** S29
- [34] Madelung O M 2004 *Semiconductors: Data Handbook* (Berlin: Springer) pp173–241

# First-principles study on thermodynamic properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys\*

Luo Ming-Hai<sup>1)</sup> Li Ming-Kai<sup>1)</sup> Zhu Jia-Kun<sup>1)2)</sup> Huang Zhong-Bing<sup>2)</sup>  
 Yang Hui<sup>2)</sup> He Yun-Bin<sup>1)†</sup>

1) (Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Key Laboratory of Green Preparation and Application for Functional Materials, Ministry of Education; Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

2) (Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

( Received 22 April 2016; revised manuscript received 31 May 2016 )

## Abstract

Bandgap engineering is one of the keys to practical applications of ZnO. Using ternary  $\text{ZnMeO}$  ( $Me=\text{Be, Mg, Cd}$ , etc.) alloys to regulate the bandgap of ZnO has been widely studied. Alloying ZnO with CdO to form  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  is an effective way to narrow down the bandgap of ZnO. With its narrower bandgap,  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  is a promising candidate for fabricating optoelectronic devices operable in the UV-visible wavelength region. In this work, we study the thermodynamic properties of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys of both wurtzite (WZ) and rock salt (RS) structures by first-principles calculations based on density functional theory (DFT) combined with the cluster expansion approach. The effective cluster interactions (ECIs) fitted formation energies agree well with the DFT-calculated formation energies for different compositions and structures correspondingly, validating the cluster expansion approach in calculations of the formation energy for  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys. It is found that, for both WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys, the ECIs involve pair, triplet and quadruplet interactions: the pair interactions are dominant and contribute mostly to the formation energy. The first- and second-neighbor pair interaction parameters of WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  are positive, which indicates a tendency of ordering in WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ . For RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys, the nearest-neighbor pair interaction is negative, indicating a tendency to phase separation. The dominant positive second-neighbor pair interaction, however, appears to favor the ordering tendency. For both the WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys, the calculated formation energy of most structures is positive in the whole composition range, except for WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  with Cd concentrations of 1/3 and 2/3. Then, the crystal and electronic band structures of the metastable WZ- $\text{Cd}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}$  and WZ- $\text{Cd}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}$  are calculated. It turns out that both lattice constants  $a$  and  $c$  increase while the value of  $c/a$  and the bond angle of O—Zn(Cd)—O decrease with increasing Cd concentration in the WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys. Analyses of the band structures, densities of states (DOSs) and partial densities of states of WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys reveal that the valence band maximum (VBM) is determined by O-2p states and the conduction band minimum (CBM) stems from the hybrid Cd-5s and Zn-4s orbital. The VBM rises while the CBM declines, leading to the decrease of the bandgap of WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  with increasing Cd concentration. At finite temperatures, the thermal stability of the solid-state system is determined by Gibbs free energy. The bimodal curve, which indicates the equilibrium solubility limits as a function of temperature, can be calculated by the common tangent approach from the Gibbs free energy. The critical temperatures, above which

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51572073, 61274010, 11574074), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant Nos. 2015CFB265, 2015CFA038) and Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20124208110005, 20124208120006).

† Corresponding author. E-mail: [ybhe@hubu.edu.cn](mailto:ybhe@hubu.edu.cn)



complete miscibility is possible for some concentrations, are 1000 and 2250 K for WZ and RS phases, respectively. The higher critical temperature implies that it is more difficult to form RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  than to form WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ . Finally, the phase diagrams of WZ- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and RS- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  are derived based on calculations of the Gibbs free energy. At 1600 K, the solubility of Cd in WZ-ZnO amounts to 0.13, while the solubility of Zn in RS-CdO limits to only 0.01, indicating that it is much easier to incorporate Cd into WZ-ZnO than to incorporate Zn into RS-CdO.

**Keywords:**  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys, first-principles calculation, cluster expansion, formation energy

**PACS:** 73.61.Ga, 71.15.Mb, 61.50.Ah, 61.66.Dk

**DOI:** [10.7498/aps.65.157303](https://doi.org/10.7498/aps.65.157303)