

Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

曲灵丰 侯清玉 赵春旺

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

Qu Ling-Feng Hou Qing-Yu Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 037103 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.037103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土 (La/Ce/Pr/Nd) 掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 磁性及光催化活性的第一性原理研究

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of RE(La/Ce/Pr/Nd) doping anatase TiO<sub>2</sub>

物理学报.2016, 65(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures

物理学报.2016, 65(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.028901027101>

Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 弹性和热学性质的第一性原理研究

First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>

物理学报.2015, 64(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207102>

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS<sub>2</sub> adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响

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

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

# Y掺杂ZnO最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究\*

曲灵丰<sup>1)</sup> 侯清玉<sup>1)†</sup> 赵春旺<sup>1)2)</sup>

1)(内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2)(上海海事大学文理学院, 上海 201306)

(2015年8月6日收到; 2015年11月2日收到修改稿)

对于Y掺杂ZnO, 当摩尔数在0.0313—0.0625之内, Y掺杂量越增加, 吸收光谱发生红移和蓝移两种不同实验结果均有文献报道. 本文使用Materials Studio软件下的CASTEP模块中密度泛函理论的第一性原理平面波模守恒(Norm conserving)赝势GGA+ $U$ 的方法, 构建了未掺杂纤锌矿ZnO单胞以及Y掺杂ZnO的 $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$ 超胞、 $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$ 超胞和 $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$ 超胞模型. 对掺杂前后体系的能带结构、态密度、差分电荷密度、布居值以及吸收光谱进行了计算. 计算结果表明: 当Y掺杂摩尔数在0.0313—0.0625之内, Y掺杂量越增加, 掺杂体系的晶格常数、体积、总能量越增大, 掺杂体系越不稳定、形成能越增大、掺杂越难; 掺杂体系中平行于和垂直于 $c$ 轴的Y—O键布居值越减小、离子键越增强、共价键越减弱、键长越变长; 掺杂体系的最小光学带隙越变宽、吸收光谱发生蓝移现象越明显. 吸收光谱的计算结果与实验结果相符合, 合理解释了吸收光谱红移、蓝移的争论. 这对制备Y掺杂ZnO短波长光学器件能起到一定的理论指导作用.

**关键词:** Y掺杂ZnO, 最小光学带隙, 吸收光谱, 第一性原理

**PACS:** 71.15.Mb, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.65.037103

## 1 引言

ZnO是一种半导体材料, 在室温下, ZnO的带隙宽度约为3.37 eV, 激子结合能为60 meV<sup>[1-4]</sup>. 基于以上特性, ZnO已成为制造紫外线发光二极管(LEDs)和激光二极管(LDs)的理想半导体材料. ZnO作为一种宽带隙的半导体材料, 受到国内外研究者的广泛关注. 通过有效掺杂, ZnO的电学性质和光学性质可以得到一定的改善, 从而得到更好的应用<sup>[5-8]</sup>.

迄今为止, 在实验方面, 国内外关于Y掺杂ZnO的光电性能方面的研究比较广泛. Heo等<sup>[9]</sup>通过溶胶-凝胶合成方法对不同浓度Y掺杂ZnO薄膜的结构以及导电性能进行了研究, 发现Y掺杂

量为0.02时, Y掺杂ZnO薄膜具有最小的电阻率. Kung等<sup>[10]</sup>通过液相沉积法研究了Y掺杂ZnO的结构、光学性质、磁学性质, 发现Y掺杂将会导致氧缺陷的增加, 并且氧缺陷对Y掺杂ZnO的结构、光学性质以及磁学性质产生一定的影响, 会导致Y掺杂ZnO的铁磁性增强. Zheng等<sup>[11]</sup>通过溶胶-凝胶方法研究了不同浓度Y掺杂ZnO的紫外线辐射强度, 发现当Y掺杂量为0.07时, 紫外线辐射强度达到最大值, 约是纯ZnO的9倍. Hammad等<sup>[12]</sup>通过碱沉淀法研究了不同浓度Y掺杂ZnO的光学性质, 发现Y掺杂量在0—0.05之内时, 掺杂量越增大, 掺杂体系的光学带隙越宽, 吸收光谱发生蓝移现象越明显. Jia等<sup>[13]</sup>通过湿化学法研究了不同浓度Y单掺杂ZnO和不同浓度的Tb单掺杂ZnO

\* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 11272142)、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](mailto:by0501119@126.com)

的发光特性, 结果表明Y单掺杂ZnO和Tb单掺杂ZnO强紫外发光峰光致发光光谱都出现了红移, 导致这样的结果可能是Y和Tb单掺形成的缺陷与浅能级造成的. Gao等<sup>[14]</sup>通过溶胶-凝胶方法研究了Y掺杂ZnO的紫外线辐射强度, 发现Y掺杂可以显著改善ZnO的紫外线辐射强度.

在理论计算方面, 国内外关于Y掺杂ZnO体系和Zn, Y间隙与Y掺杂ZnO共存体系的电学、光学以及磁性的第一性原理研究均有文献报道. Chen和Xiong<sup>[15]</sup>通过第一性原理研究了Y掺杂ZnO的电子结构和导电性能, 发现Y掺杂量越增加, 掺杂体系的能带越变宽、掺杂体系的导电性能越差. Li等<sup>[16]</sup>用第一性原理平面波超软赝势方法分别计算了0, 0.0185, 0.037摩尔数的Y掺杂ZnO模型和Y间隙掺杂ZnO模型的结构与光电性质. 计算结果表明, Y原子取代Zn原子后, 产生了浅施主能级, 费米能级进入导带; Y掺杂量越增加, 掺杂体系的吸收光谱发生蓝移现象越明显, 掺杂体系的导电性越高. Lan等<sup>[17,18]</sup>研究了Y掺杂ZnO的磁性来源问题, 计算发现Y掺杂ZnO体系含有的Zn空位具有磁性, Zn空位是Y掺杂ZnO体系磁性的来源. Wang等<sup>[19]</sup>通过第一性原理研究了未掺杂ZnO, Y掺杂ZnO, Zn间隙ZnO和Zn间隙Y掺杂共存ZnO体系的光学性质. 计算结果表明, Y掺杂量越增加, Zn间隙Y掺杂ZnO体系的吸收光谱蓝移现象越明显, 在可见光和紫外线区域, Zn间隙Y掺杂ZnO体系的吸收光谱强度也得到了一定的提高. 尽管国内外关于Y掺杂ZnO的光电磁性能的研究有一定

的进展, 但是对于Y掺杂ZnO体系的吸收光谱发生蓝移和红移仍然存在着分歧. 文献<sup>[20]</sup>的实验结果表明, 当Y掺杂量(摩尔数)为0—0.06时, Y掺杂量越增加, 最小光学带隙越变窄, 吸收光谱红移现象越明显. 而文献<sup>[21]</sup>的实验结果表明, 当Y掺杂量(摩尔数)为0—0.07时, Y掺杂量越增加, 吸收光谱发生蓝移现象越明显. 文献<sup>[20]</sup>和<sup>[21]</sup>实验结果相悖. 为了解决该分歧, 本文采取了与文献<sup>[20, 21]</sup>相近的掺杂量, 摩尔数分别为0, 0.0313, 0.0417, 0.0625. 通过第一性原理对Y掺杂ZnO的最小光学带隙、吸收光谱进行了计算. 结果表明, 计算结果与文献<sup>[21]</sup>的实验结果相符合, 这可对Y掺杂ZnO短波长光学器件的制备起到一定的理论指导作用.

## 2 理论模型

理想的ZnO晶体属于六方纤锌矿结构, 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, 晶格常数为 $a = b = 0.3249$  nm,  $c = 0.5205$  nm. 本文分别采用未掺杂的ZnO( $1 \times 1 \times 1$ )单胞模型, 一个Y原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$ ( $2 \times 2 \times 4$ )超胞模型, 一个Y原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$ ( $2 \times 2 \times 3$ )超胞模型, 一个Y原子替换一个Zn原子的 $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$ ( $2 \times 2 \times 2$ )超胞模型进行几何结构优化和能量计算. 模型如图1所示. 四个模型对应的摩尔数分别为0, 0.0313, 0.0417, 0.0625.

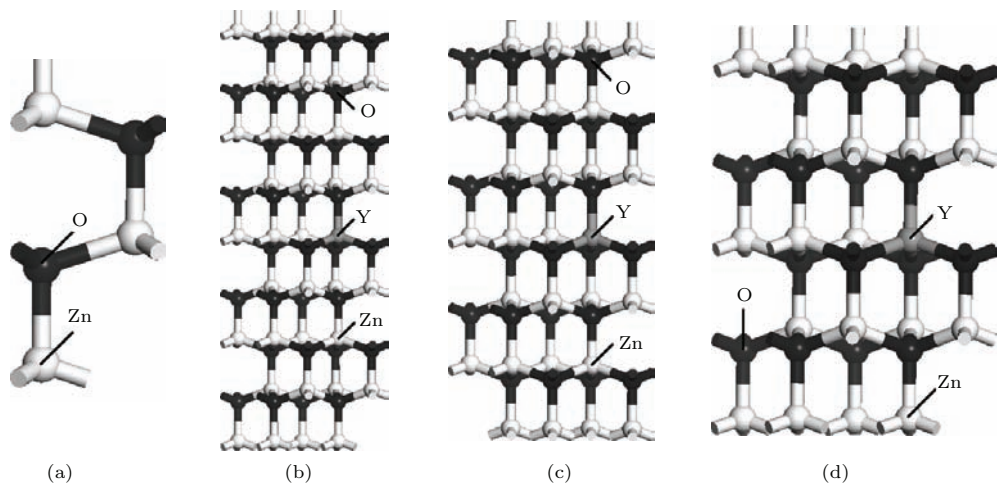


图1 计算模型 (a) 未掺杂ZnO( $1 \times 1 \times 1$ )单胞模型; (b)  $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$ ( $2 \times 2 \times 4$ )超胞模型; (c)  $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$ ( $2 \times 2 \times 3$ )超胞模型; (d)  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$ ( $2 \times 2 \times 2$ )超胞模型

Fig. 1. Calculation model: (a) ZnO unit cell; (b)  $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$  ( $2 \times 2 \times 4$ ) supercell; (c)  $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$  ( $2 \times 2 \times 3$ ) supercell; (d)  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$  ( $2 \times 2 \times 2$ ) supercell.

### 3 计算方法

本文采用 Materials Studio 软件 CASTEP 模块中密度泛函理论 (DFT) 框架下广义梯度近似 (GGA) 平面波模守恒赝势 GGA+ $U$  方法<sup>[22-24]</sup>, 分别对未掺杂 ZnO 单胞、 $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$  超胞、 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$  超胞和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$  超胞模型进行几何结构优化和能量计算. 根据文献<sup>[25]</sup>报道, 模守恒赝势方法在计算光学性质方面要优于超软赝势方法, 因此在计算过程中, 采用模守恒赝势方法. 几何结构优化过程中把平面波能量的精度设为平均每个原子  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, 作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm, 公差偏移为  $1.0 \times 10^{-4}$  nm, 内应力不大于 0.1 GPa, 布里渊区  $k$  点的选取分别为  $9 \times 9 \times 6(1 \times 1 \times 1$  原胞),  $4 \times 4 \times 1(2 \times 2 \times 4$  超胞),  $4 \times 4 \times 2(2 \times 2 \times 3$  超胞),  $4 \times 4 \times 2(2 \times 2 \times 2$  超胞), 截断能为 750 eV. 用于构建赝势的价电子组态分别为 Zn  $3d^{10}4s^2$ , O  $2s^22p^4$ , Y  $4d^15s^2$ . 计算能量时采用自旋极化处理电子, 由于 GGA 方法低估了金属氧化物的带隙宽度<sup>[26]</sup>, 为了能够有效提高 ZnO 的带隙宽度, 使之符合实验数值 3.37 eV, 计算过程中采用 GGA+ $U$ <sup>[27-29]</sup> 方法,  $U$  是位库仑势 (Hubbard 模型), 这种方法可以有效提高 ZnO 的带隙宽度. 经过尝试后发现, 单胞中 Zn-3d, O-2p 的  $U$  值分别取 5.50 和 8.00 eV 时<sup>[30]</sup>, 计算得到的 ZnO 带隙宽度与实验值 3.37 eV<sup>[31]</sup> 相符合. 在本文中, Y-4 d 的  $U$  值软件默认的为 2.00 eV<sup>[32]</sup>. 在几何结构优化的基础上, 对所有模型的最小光学带隙、态密度、布居值、差分电荷密度以及吸收光谱进行计算与分析.

## 4 计算结果与讨论

### 4.1 体系结构与稳定性

对 Y 掺杂 ZnO 的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}$  ( $x = 0, 0.0313, 0.0417$  和  $0.0625$ ) 模型进行几何结构优化后, 由于未掺杂 ZnO 单胞与掺杂后的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}$  ( $x = 0.0313, 0.0417$  和  $0.0625$ ) 超胞的大小不同, 为了比较掺杂前后在相同大小模型中的总能量, 将掺杂后超胞中的总能量分别统一折合成单胞的总能量 (超胞的总能量分别除以单胞的扩大倍数), 均在单胞的条件下比较掺杂前后体系总能量合理. 几何结

构优化后的折合晶体参数、总能量  $E$  以及形成能  $E_f$  列于表 1 中, 计算得到的晶体参数与实验值相符合<sup>[33,34]</sup>, Y 掺杂量越增加, 掺杂体系的晶格参数越增大, 折合后的体积也越大. 通过量子化学理论, 可以详细地分析 Y 掺杂 ZnO 体系的折合晶体参数增大的机理. 首先, 由于  $\text{Y}^{3+}$  离子半径 (0.089 nm) 大于  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径 (0.074 nm), 所以当离子半径大的  $\text{Y}^{3+}$  替换离子半径小的  $\text{Zn}^{2+}$  后, 晶体的体积会变大; 其次, 由于掺杂,  $\text{Y}^{3+}$  替换  $\text{Zn}^{2+}$ , 多余的正电荷之间的相互作用增强, 从而导致了晶体体积的变大. 基于以上原因, 二者的共同作用使得掺杂晶体体积变大. 同时, 根据量子力学的能量最低原理可知, 体系的总能量越小, 结构越稳定. 由表 1 可知, 在 Y 掺杂量 (摩尔数) 在 0.0313—0.0625 范围内, Y 掺杂量越增加, 掺杂体系折合后的总能量越大, 说明掺杂后的体系越不稳定.

文献<sup>[21]</sup>报道, 当 Y 掺杂 ZnO 体系中 Y 的掺杂量 (摩尔数) 在 0—0.07 之内, 掺杂体系仍为纤锌矿结构, 属于  $P6_3mc$  空间群, 对称性为  $C_{6v}^4$ , 当 Y 掺杂量 (摩尔分数) 大于 0.07 时, Y 掺杂 ZnO 体系会出现相变. 本文中, 当 Y 掺杂量 (摩尔分数) 分别为 0, 0.0313, 0.0417, 0.0625 时, Y 掺杂量体系未超过 0.07. 因此, 本文所构建的 Y 掺杂 ZnO 体系不会发生相变, 满足本文限定的 ZnO 为六方纤锌矿结构要求, 以及解决文献<sup>[20]</sup>和文献<sup>[21]</sup>之间关于吸收光谱红移、蓝移的争议.

从 Y 掺杂 ZnO 体系的形成能角度, 进一步阐述 Y 掺杂 ZnO 体系的稳定性和掺杂的难易程度. 形成能  $E_f$  可以说明 Y 掺杂对 ZnO 体系稳定性和掺杂的难易程度的影响,  $E_f$  的表达式<sup>[19,35,36]</sup> 为

$$E_f = E_{\text{ZnO:Y}} - E_{\text{ZnO}} - n_Y \mu_Y + n_{\text{Zn}} \mu_{\text{Zn}}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{ZnO:Y}}$  是掺 Y 后的体系总能量,  $E_{\text{ZnO}}$  是与掺杂体系相同大小的未掺杂 ZnO 超胞体系总能量,  $n_Y$  是掺杂 Y 原子的个数,  $n_{\text{Zn}}$  是替换 Zn 原子的个数,  $\mu_Y$  和  $\mu_{\text{Zn}}$  分别是 Y 和 Zn 原子的化学势, Y 和 Zn 原子的化学势为分别计算基态金属晶体 Y ( $P6_3/mmc$ ) 和 Zn ( $P6_3/mmc$ ) 的单个原子的总能量. 这与文献<sup>[19]</sup>的研究方法和计算方法相一致. 形成能计算结果列于表 1 中, 可以看出, Y 掺杂量越增加, 体系形成能越增大, 掺杂越不容易, 掺杂体系结构越不稳定, 与总能量分析结果相吻合.



表1 几何优化后的  $Zn_{1-x}Y_xO$  ( $x = 0, 0.0313, 0.0417$  和  $0.0625$ ) 模型的折合晶体参数、总能量及形成能  
Table 1. The lattice parameters, volume, equivalent total energies and formation energies of  $Zn_{1-x}Y_xO$  ( $x = 0, 0.0313, 0.0417$  and  $0.0625$ ) after geometry optimized.

	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	$E/\text{eV}$	$E_f/\text{eV}$	数据来源
ZnO	0.3289	0.3289	0.5308	0.04973	-4295	—	本文
	0.3254	0.3254	0.5212	—	—	—	实验 [33]
$Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$	0.3318	0.3318	0.5340	0.05091	-4199	0.49	本文
	0.3255	0.3255	0.5213	—	—	—	实验 [33]
$Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$	0.3327	0.3327	0.5351	0.05129	-4168	1.45	本文
	0.3256	0.3256	0.5213	—	—	—	实验 [33]
$Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$	0.3346	0.3346	0.5372	0.05208	-4105	2.47	本文
	0.3258	0.3258	0.5218	—	—	—	实验 [34]

### 4.2 布居值与键长

为了能够具体地表明电荷在 Y 掺杂 ZnO 体系中的分布情况, 计算掺杂体系的能量时, 对掺杂体系的布居值 (population) 进行了计算. 将掺杂体系平行于  $c$  轴方向的 Y—O 键长、布居值与垂直于  $c$  轴方向的 Y—O 键长、布居值计算结果列于表 2 中. 布居值是用来分析离子键或者共价键的常用参数 [37]. 布居值越大, 共价键越强, 布居值越小, 离子键越强. 从表 2 可以看出, Y 掺杂量越增加, 平行于  $c$  轴的 Y—O 键的布居值越减小, 共价键减弱, 离子键增强, 键长变长; 垂直于  $c$  轴的 Y—O 键的布居值越减小, 共价键减弱, 离子键增强, 键长变长. 这是由于掺杂体系中, Y 替换 Zn 后, 产生了多余的正电荷, 电荷之间的相互排斥作用增强, 使得键长变长、离子键增强. 计算结果表明, Y 掺杂量越增加, 布居值越减小, 离子键越增强, 共价键越减弱, 键长越变长.

表2 掺杂体系的布居值与键长

Table 2. The population and bond length of the doping systems.

类型	键的方向	布居值	键长/nm
$Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$	Y—O( $//c$ )	0.61	0.2284
	Y—O( $\perp c$ )	0.67	0.2256
$Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$	Y—O( $//c$ )	0.60	0.2284
	Y—O( $\perp c$ )	0.66	0.2258
$Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$	Y—O( $//c$ )	0.58	0.2289
	Y—O( $\perp c$ )	0.65	0.2262

### 4.3 掺杂前后 ZnO 差分电荷密度

通过分析掺杂前后 ZnO 的差分电荷密度分布图, 可以更加形象与直观地讨论 Y 掺杂 ZnO 后体系中各原子之间的成键情况. 分别计算了 ZnO

单胞和  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$  超胞体系 (002) 面的差分电荷密度分布, 结果如图 2 所示. 与未掺杂 ZnO 单胞中的 Zn 原子与 O 原子之间的电子云相比较,  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$  掺杂体系中的 Y 原子与周围的 O 原子之间的电子云重叠减弱, 共价键减弱, 离子键增强, 掺杂体系不稳定. 计算结果与布居值和键长分析结果以及掺杂体系的稳定性分析结果相符合.

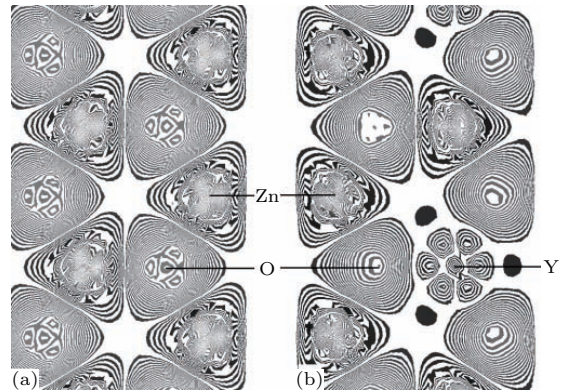


图2 Y 掺杂 ZnO 前后在 (002) 面的差分电荷密度分布 (a) 未掺杂 ZnO; (b)  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$

Fig. 2. Electron density differences in (002) of undoped and Y doped ZnO for (a) undoped ZnO, (b)  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$ .

### 4.4 掺杂量

文献 [38] 中指出: 当杂质浓度数量级小于  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时被认为是低掺杂, 当杂质浓度的数量级大于或等于  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时被认为是高掺杂的半导体. 通过几何结构优化后可以计算得到 Y 掺杂 ZnO 体系杂质浓度,  $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$  超胞、 $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$  超胞和  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$  超胞的杂质浓度分别约为  $1.23 \times 10^{21}$ ,  $1.62 \times 10^{21}$ ,  $2.40 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (掺杂的原子个数均分别除以几何优化后的体系总体积的结果). 计算结果表明, 所

有构建的掺杂体系均为高掺杂的n型简并化半导体. 从后面的能带结构分布中也很容易发现费米能级均不同程度地进入了导带, 进一步验证在本文限定的掺杂浓度范围内, Y掺杂ZnO体系均为高掺杂的n型简并化半导体.

#### 4.5 最小光学带隙

采用GGA+ $U$ 方法对未掺杂ZnO单胞以及掺杂后 $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$ 超胞、 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的能带结构进行了计算, 得到了未掺杂ZnO的带隙和 $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$ 超胞、 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的最小光学带隙, 如图3所示, 图中能量零点为费米能级. 由能带图3(b)—(d)可以看出, 掺杂体系的费米能级均不同程度地进入了导带中, 掺杂体系

表现为高掺杂n型简并半导体, 与掺杂量的分析结果相一致.

由未掺杂ZnO单胞的能带图3(a)可以看出, 计算得到带隙宽度为3.37 eV, 与实验值3.37 eV<sup>[37]</sup>相符合. 从图3(b)—(d)可以看出, 掺杂后的 $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$ 超胞、 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的最小光学带隙宽度(n型半导体中, 最小光学带隙宽度是指价带顶到费米能级的宽度)分别为4.15, 4.33, 4.63 eV. 掺杂体系的最小光学带隙宽度均大于未掺杂ZnO单胞的带隙宽度, 说明Y掺杂量越增加, 最小光学带隙宽度越变宽, 与文献<sup>[21]</sup>实验结果的变化趋势相符合. 在分波态密度的分析中, 将会详细讨论掺杂体系价带向低能级移动引起最小光学带隙宽度变宽的机理.

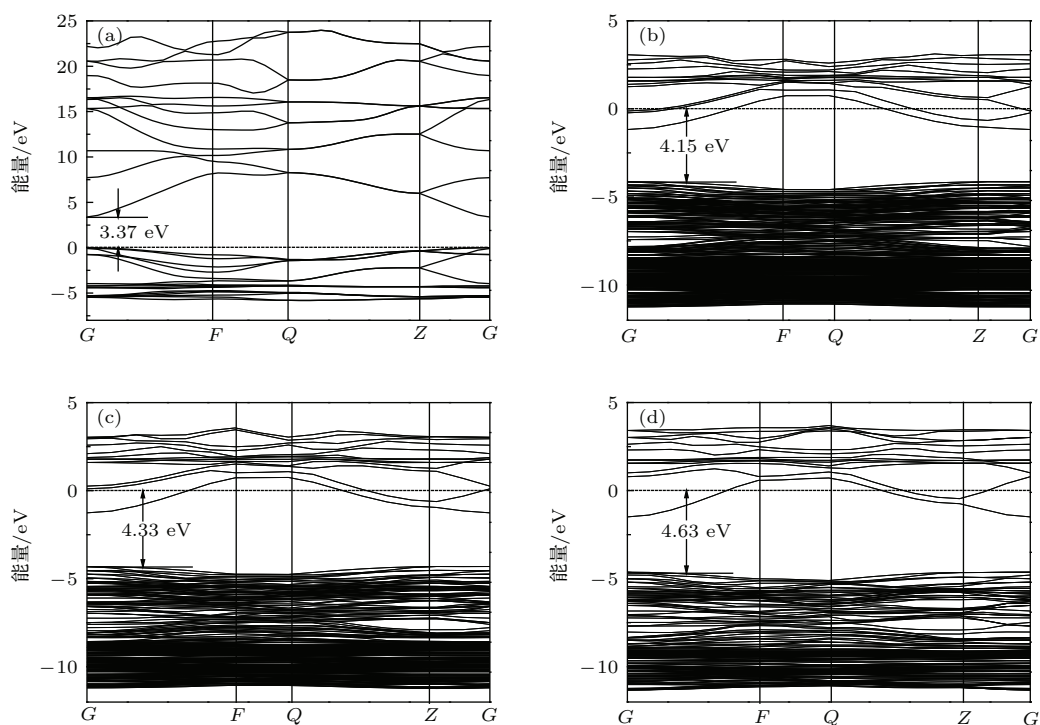


图3 最小光学带隙 (a) 未掺杂ZnO; (b)  $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$ 超胞; (c)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$ 超胞; (d)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$ 超胞

Fig. 3. The optical bandgap for (a) undoped ZnO, (b)  $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$  supercell, (c)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$  supercell, (d)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$  supercell.

#### 4.6 掺杂前后体系分波态密度

在电子自旋极化的条件下, 计算了未掺杂ZnO单胞以及掺杂后 $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$ 超胞、 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的分波态密度分布, 如图4和图5所示. 由图4可以看出, 价带是由Zn-3d和O-2p轨道之间的杂化作用

形成的, 其中, 价带顶由O-2p轨道决定, 导带底由Zn-4s轨道决定, 计算所得带隙宽度为3.37 eV, 与实验值3.37 eV<sup>[31]</sup>相符合.

在电子自旋极化处理的条件下, 对所有掺杂体系的分波态密度分布分别进行了计算, 得到 $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$ 超胞、 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$ 超胞和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的分波态密度分布如

图5(a)—(c)所示. 由于费米能级为能量为0 eV处, 所以最小光学带隙的宽度取决于价带顶的位置. 由图5可以看出, Y掺杂量越增加, 掺杂体系的价带与导带均向低能级方向移动. 这是由于p-d反键态或者d-d成键态之间的相互作用: 若p-d反键态相互作用增强使价带向上移动; 若p-d反键态相互作用减弱使价带向下移动; 若d-d成键态相互作用增强使价带向下移动, 若d-d成键态相互作用减弱使价带向上移动. 为了得到掺杂体系p-d反键态与d-d成键态总的量子态数目大小变化情况, 用Origin8.0软件分别对图5(a)—(c) Zn-3d态、O-2p态、Y-4d态分波态密度分别进行积分运算; 然后把d-d态、p-d态杂化区域再分别进行叠加运算, 结果如表3所列. 从表3可知,  $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$ 对应的总量子态数减去 $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$ 对应的总量子态数, 得d-d态的相互杂化耦合作用相对减少总的量子态数目为80, p-d态的相互杂化耦合作用相对减少总的量子态数目为121; 同理,  $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$ 对应的总量子态数减去 $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$ 对应的总量子态数, 得d-d态的相互杂化耦合作用相对减少总的量子态数目也为80, p-d态的相互杂化耦合作用相对减少总的量子态数目也为121. 由上述计算结果比较可知, Y掺杂量越增加, 掺杂体系中p-d态的相互杂化耦合作用总的相对减少量子态数目要比d-d态的相互杂化耦合作用总的减少量子态数目大, 即p-d反键态相互作用总的减小量子态数目快于d-d成键态相互作用总的减小量子态数目. 因此, Y掺杂量越增加, 使得价带向低能级方向移动越增加, 从而导致了掺杂体系光学带隙越变宽.

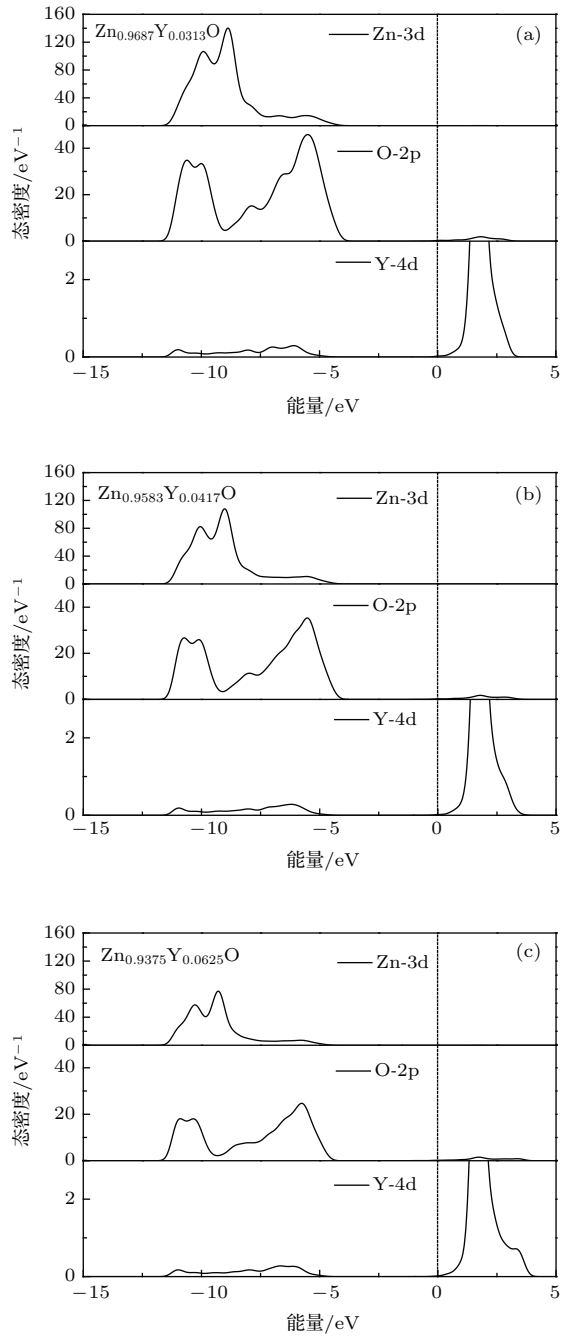


图5 掺杂体系的分波态密度分布

Fig. 5. The partial density of states for the doped systems.

表3 掺杂体系总的量子态数目

Table 3. The number of quantum states of the doping systems.

类型	d-d 成键 量子态数目	p-d 反键 量子态数目
$Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$	309	475
$Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$	229	354
$Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$	149	233

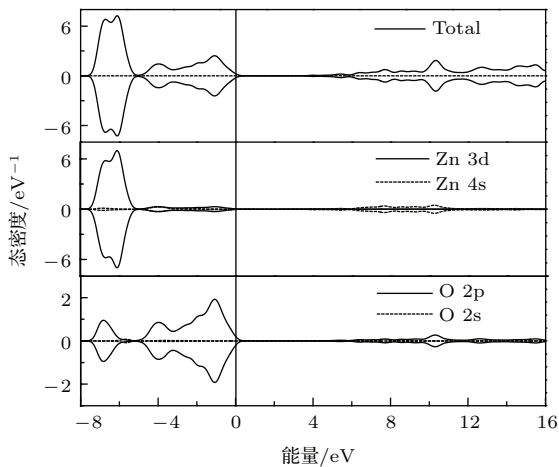


图4 未掺杂 ZnO 单胞的总态密度和分波态密度分布

Fig. 4. The total density of states and the partial density of states for the undoped ZnO.

### 4.7 吸收光谱

对光电场线性响应的描述, 可以用复介电常数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  或者复折射率数  $N = n + ik$ , 其中  $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\varepsilon_2 = 2nk$ . 从量子力学的观点看, 带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰作用下从低能态跃迁到高能态的过程. 从直接跃迁概率的定义和色散关系可推导出晶体介电常数的实部  $\varepsilon_1(\omega)$ 、晶体介电常数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  和晶体的光吸收系数  $\alpha(\omega)$  为

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

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

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

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,  $\omega$  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.

在电子自旋条件下, 采用模守恒赝势方法对未掺杂 ZnO 单胞以及掺杂后  $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$  超胞、 $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$  超胞和  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$  超胞的吸收光谱进行了计算, 结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 与未掺杂 ZnO 的吸收光谱相比较, 各掺杂体系的吸收光谱均发生蓝移, Y 掺杂量越增加, 吸收光谱蓝移现象越明显. 此计算结果与文献 [21] 的实验结果相符合, 这将对制备 Y 掺杂 ZnO 短波长光学器件能起到理论指导的作用.

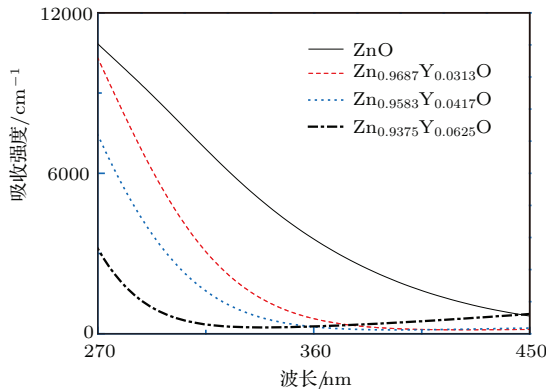


图 6 掺杂前后 ZnO 的吸收光谱

Fig. 6. Absorption spectra of the pure and doped ZnO.

### 4.8 问题分析

虽然文献 [20] 和文献 [21] 在相近的 Y 掺杂量范围内对 ZnO 吸收光谱以及最小光学带隙进行了探究, 吸收光谱与最小光学带隙结果相悖. 但是, 文献 [20] 的实验中使用的掺杂体系的空间尺度为 320 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 [21] 的实验中使用的掺杂体系的空间尺度为 40—60 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 [20] 和文献 [21] 的实验中除了掺杂浓度的影响外, 二者的空间尺度效应不同, 所以, 文献 [20] 和文献 [21] 在 Y 掺杂相近浓度的条件下, 掺杂体系 ZnO 的吸收光谱以及最小光学带隙有差异.

## 5 结 论

本文采用密度泛函理论的第一性原理平面波模守恒赝势 GGA+U 方法, 计算了未掺杂 ZnO 以及三种不同的 Y 高掺杂量的  $Zn_{0.9687}Y_{0.0313}O$  超胞,  $Zn_{0.9583}Y_{0.0417}O$  超胞和  $Zn_{0.9375}Y_{0.0625}O$  超胞的能带结构分布、态密度分布、布居值、差分电荷密度分布以及吸收光谱分布. 得出以下结论:

- 1) 在本文限定的掺杂量 0.0313—0.0625 范围内, Y 掺杂量越增加, 掺杂体系的晶格常数越增大、体积越增大、总能量越增大、掺杂体系结构越不稳定;
- 2) 在本文限定的掺杂量 0.0313—0.0625 范围内, Y 掺杂量越增加, 形成能越增大、掺杂越不容易;
- 3) 在本文限定的掺杂量 0.0313—0.0625 范围内, Y 掺杂量越增加, 掺杂体系的 Y—O 键长越增大, 共价键越减弱、离子键越增强;
- 4) 在本文限定的掺杂量 0.0313—0.0625 范围内, Y 掺杂量越增加, 掺杂体系的最小光学带隙越变宽、吸收光谱发生蓝移越显著. 计算结果与实验结果相符合, 这对 Y 掺杂 ZnO 中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] Mary J A, Vijaya J J, Bououdina M, Kennedy L J, Dai J H, Song Y 2015 *Physica E* **66** 209



- [2] Wong K M, Alay A S M, Shaukat A, Fang Y, Lei Y 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 014304
- [3] Chiu H M, Yang T H, Hsueh Y C, Perng T P, Wu J M 2015 *Appl. Catal. B: Environ.* **163** 156
- [4] Ciciliati M A, Silva M F, Fernandes D M, de Melo M A C, Hechenleitner A A W, Pined E A G 2015 *Mater. Lett.* **159** 84
- [5] Pessoni H V S, Maia L J Q, Franco A 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **30** 135
- [6] Wang C Y, Ma S Y, Li F M, Chen Y, Xu X L, Wang T, Yang F C, Zhao Q, Liu J, Zhang X L, Li X B, Yang X H, Zhu J 2014 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **17** 27
- [7] Zheng S W, Fan G H, He M, Zhang T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 066301
- [8] Cao M M, Zhao X R, Duan L B, Liu J R, Guan M M, Guo W R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047805
- [9] Heo S, Sharma S K, Lee S, Lee Y, Kim C, Lee B, Lee H, Kim D Y 2014 *Thin Solid Films* **558** 27
- [10] Kao M C, Chen H Z, Young S L, Lin C C, Kung C Y 2012 *Nanoscale Res. Lett.* **7** 260
- [11] Zheng J H, Song J L, Jiang Q, Lian J S 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 6735
- [12] Hammad T M, Salem J K, Harrison R G 2009 *Nano* **4** 225
- [13] Jia T, Wang W, Long F, Fu Z Y, Wang H, Zhang Q J 2009 *Mat. Sci. Eng. B* **162** 179
- [14] Gao M, Yang J H, Yang L L, Zhang Y J, Lang J H, Liu H L, Fan H G, Sun Y F, Zhang Z Q, Song H 2012 *Superlattices Micros.* **52** 84
- [15] Chen L L, Xiong Z H 2011 *In Photonics and Optoelectronics (SOPO), Symposium on (1-4) IEEE*
- [16] Bai L N, Sun H M, Lian J S, Jiang Q 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 117101
- [17] Lan Z H, Miao X J 2011 *Mater. Sci. Forum* **694** 928
- [18] Lan Z H, Miao X J 2014 *Appl. Mech. Mater.* **513** 70
- [19] Wang P, He J F, Guo L X, Yang Y T, Zheng S K 2015 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **36** 36
- [20] Mohamed S H, El H M, Ismail M E 2010 *J. Nat. Sci. Math.* **3** 97
- [21] Zheng J H, Song J L, Jiang Q, Lian J S 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 6735
- [22] Saoud F S, Plenet J C, Henini M 2015 *J. Alloy. Comp.* **619** 812
- [23] Zhang X D, Guo M L, Shen Y Y, Liu C L, Xue Y H, Zhang L H 2012 *Comp. Mater. Sci.* **54** 75
- [24] Hapiuk D, Marques M A L, Botti S, Melinon P, Masenelli B, Flores L J A 2015 *New J. Phys.* **17** 043034
- [25] Sun J, Zhou X F, Fan Y X, Chen J, Wang H T 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045108
- [26] Wu H C, Peng Y C, Chen C C 2013 *Opt. Mater.* **35** 509
- [27] Huang G Y, Wang C Y, Wang J T 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 1749
- [28] Bai L N, Zheng B J, Lian J S, Jiang Q 2012 *Solid State Sci.* **14** 698
- [29] Xu X G, Zhang D L, Wu Y, Zhang X, Li X Q, Yang H L, Jiang Y 2012 *Rare Metals* **31** 107
- [30] 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]
- [31] Li P, Deng S H, Zhang L, Li Y B, Yu J Y, Liu D 2010 *Chin. J. Chem. Phys.* **23** 527
- [32] Anisimov V V, Zaanen J, Andersen K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [33] Anandan S, Muthukumaran S 2013 *Opt. Mater.* **35** 2241
- [34] Guo W, Liu T M, Sun R, Chen Y, Zeng W, Wang Z C 2013 *Sensors Actuat. B: Chem.* **178** 53
- [35] Ma X G, Miao L, Bie S W, Jiang J J 2010 *Solid State Commun.* **150** 689
- [36] Long R, English N J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 132102
- [37] Sun C Q 2003 *Prog. Mater. Sci.* **48** 521
- [38] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 金永军 2009 物理学报 **58** 7136]

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

Qu Ling-Feng<sup>1)</sup> Hou Qing-Yu<sup>1)†</sup> Zhao Chun-Wang<sup>1)2)</sup>

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

2) (College of Arts and Sciences, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

( Received 6 August 2015; revised manuscript received 2 November 2015 )

## Abstract

The studies on absorption spectra of Y-doped ZnO have presented two distinctly different experimental results, which are the red shift and blue shift on the optical bandgap and absorption spectra when the mole fraction of impurity increases from 0.0313 to 0.0625. To solve this contradiction, the calculations in this paper are carried out by the CASTEP tool in the materials studio software based on the first-principal calculations of norm conserving pseudopotential of the density functional theory, and the geometric structures of ZnO,  $\text{Zn}_{0.9687}\text{Y}_{0.0313}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Y}_{0.0417}\text{O}$  and  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Y}_{0.0625}\text{O}$  systems are constructed. By using the method of GGA+ $U$ , we calculate the band structure, density of state, electron density difference, population, orbital charges and absorption spectrum. The results show that with the doping amount increasing from 0.0313 to 0.0625, both the lattice parameters and the volume of doping system increase: the higher the total energy of the doping system the higher the formation energy of the doping system is, thereby making doping difficult and the stability of the doping system lower. Increasing Y-doping concentration weakens the covalent bond, strengthens the ionic bond; as Y doping concentration increases, the Mulliken bond populations and bond lengths of Y-O parallel and vertical to  $c$ -axis decrease for the doping system. Meanwhile, the more the Y doping content, the wider the optical bandgap of the doping system becomes and thus more significant the blue shift of absorption spectra of Y-doped ZnO systems will be. The calculation results of absorption spectra of Y-doped ZnO system are consistent with the experimental data. And the contradiction between blue shift and red shift of absorption spectra of Y-doped ZnO system is explained reasonably. These results may contribute to the improvement of the design and the preparation of short wavelength optical devices from Y-doped ZnO.

**Keywords:** Y-doped ZnO, optical bandgap, absorption spectrum, first-principal calculations

**PACS:** 71.15.Mb, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.65.037103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 11272142), 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](mailto:by0501119@126.com)