

内在缺陷与Cu掺杂共存对ZnO电磁光学性质影响的第一性原理研究

张梅玲 陈玉红 张材荣 李公平

Effect of intrinsic defects and copper impurities co-existing on electromagnetic optical properties of ZnO: First principles study

Zhang Mei-Ling Chen Yu-Hong Zhang Cai-Rong Li Gong-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 087101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182238

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182238>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

采用第一性原理研究钼掺杂浓度对ZnO物性的影响

Effect of Mo doping concentration on the physical properties of ZnO studied by first principles

物理学报. 2017, 66(6): 067401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067401>

Gd掺杂ZnO纳米线磁耦合性质的第一性原理研究

Magnetic coupling properties of Gd-doped ZnO nanowires studied by first-principles calculations

物理学报. 2015, 64(17): 178103 <https://doi.org/10.7498/aps.64.178103>

Cu,Fe掺杂LiNbO₃晶体电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structures and optical properties of Cu, Fe doped LiNbO₃ crystals

物理学报. 2016, 65(1): 014212 <https://doi.org/10.7498/aps.65.014212>

Ti掺杂ZnO光电性能的第一性原理研究

Photoelectric properties of Ti doped ZnO: First principles calculation

物理学报. 2016, 65(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.157201>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K₂Ti₆O₁₃)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

内在缺陷与 Cu 掺杂共存对 ZnO 电磁光学性质影响的第一性原理研究*

张梅玲^{1)2)†} 陈玉红¹⁾ 张材荣¹⁾ 李公平²⁾

1) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

2) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

(2018 年 12 月 20 日收到; 2019 年 2 月 20 日收到修改稿)

采用基于自旋密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 研究了 Cu 掺杂 ZnO (简称 Cu_{Zn}) 与内在缺陷共存对 ZnO 电磁光学性质的影响. 结果表明, Cu 是以替位受主的形式掺入的; 制备条件对 Cu_{Zn} 及内在缺陷的形成起至关重要的作用, 富氧条件下 Cu 掺杂有利于内在缺陷的形成, 且 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 最易形成; 相反在缺氧条件下, Cu 掺杂不利于内在缺陷的形成. 替位 Cu 的 3d 电子在价带顶形成未占据受主能级, 产生 p 导电类型. 与 Cu_{Zn} 体系相比, $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ 体系中载流子浓度降低, 导电性变差; $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 体系中载流子浓度几乎不变, 对导电性没影响; $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 体系中载流子浓度升高, 导电性增强. 纯 ZnO 体系无磁性; 而 Cu 掺杂 ZnO 体系, 与 Cu 原子相连的 O 原子, 电负性越小, 键长越短, 对磁矩贡献越大; Cu_{Zn} 与 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 体系中的磁矩主要是 Cu 的 3d 电子与 Z 轴上 O 的 2p 电子耦合产生的; Cu_{Zn} 中存在空位缺陷 (V_O , V_{Zn}) 时, 磁矩主要是 Cu 3d 电子与 XY 平面内 O 的 2p 电子强烈耦合所致; Cu_{Zn} 中存在 V_{Zn} 时, 磁性还包含 V_{Zn} 周围 O(5, 6) 号原子 2p 轨道自旋极化的贡献; 所有体系中 Zn 原子自旋对称, 不产生磁性. $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 缺陷能态中, 深能级中产生的诱导态是 O-O 2s 电子相互作用产生的. Cu_{Zn} 模型的光学带隙减小, 导致吸收边红移; $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 模型中吸收和反射都增强, 使得透射率降低.

关键词: 第一性原理, 内在缺陷, Cu 掺杂 ZnO, 形成能

PACS: 71.15.-m, 73.20.At, 78.40.Fy

DOI: 10.7498/aps.68.20182238

1 引言

II-VI 族化合物半导体材料 ZnO 的带隙宽 (3.370 eV)、激子结合能高 (60 meV)^[1], 而且储量丰富、无毒无害. 一方面, 提高 ZnO 的光电性质能够改善 ZnO 基光电器件性能; 另一方面, ZnO 基半导体材料的磁性来源也是学者们关注的焦点. 为了提高 ZnO 的电磁光性能, 避免对 ZnO 磁性来源引起争议, 首选 Cu 作为掺杂元素. Cu^+ 半径 (0.060 nm)、 Cu^{2+} 半径 (0.057 nm) 与 Zn^{2+} 半径 (0.060 nm) 相

同或相近, 形成能小^[2], 容易掺杂, 且 Cu 以及 Cu 的氧化物 (CuO , Cu_2O) 本身都是非磁性的^[3], 它们的沉淀析出对磁性没影响, 有利于磁性来源的研究.

近些年, 国内外在 Cu 掺杂 ZnO (简称 Cu_{Zn}) 电磁光性质的实验和理论研究方面进行了广泛研究. 在光电性质方面, Drmosh 等^[4] 用脉冲激光沉积方法在室温下研究了 Cu_{Zn} 的光学性质, 发现随 Cu 在 ZnO 中掺杂浓度的升高, 带隙变窄, 发射峰有红移. Suja 研究组^[5] 制备出 Cu_{Zn} 为 p 型导电材料, 光致发光谱表明, 在价带顶产生能级深度 0.15 eV 为受主能级, 由于缺陷的补偿作用, 经过一定的时

* 国家自然科学基金 (批准号: 51562022, 11575074) 和兰州理工大学红柳一流学科建设计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Zhangml_2000@126.com

间都能转化为 n 型. Chakraborty 等^[6]用溶胶凝胶法和水热法合成了 ZnO 纳米棒, 实验和理论模拟研究表明, 与 ZnO 相比, Cu_{Zn} 吸收边红移, 带隙变窄; 光致发光谱表明在紫外光电器件方面有很大的应用价值. Horzum 等^[7]通过紫外测量技术, 发现光学带隙和透光率随 Cu 掺杂浓度的增加线性减小, 实验结果与其第一性原理计算结果吻合. Vachhani 和 Bhatnagar^[8]用射频磁控溅射沉积法研究了含氧率对 *c*-轴取向 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ 薄膜带隙的影响, 研究表明, 氧流量越大, $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ 材料的带隙越宽. Xia 等^[9]用第一性原理平面波超软赝势方法研究 Cu_{Zn} , 结果表明: Cu 的掺入使带隙变窄, 吸收边红移; 光致发光谱表明, 紫外发射峰向低能转移, 强度降低, 且发现以蓝色和绿色为中心的两个发射峰, 计算说明这主要是杂质能级接近价带顶导致的. 尽管对 Cu_{Zn} 在实验和理论上做了诸多研究, 但 ZnO 体系中内在缺陷 (V_{O} , V_{Zn} , O_i) 的存在对 Cu_{Zn} 光电性质的影响未见系统报道.

磁性方面, 一些研究结果表明, Cu 掺杂 ZnO 能够发生自旋极化, Cu 离子本身产生磁性. 侯清玉等^[10]用第一性原理方法研究了 Cu 掺杂对 ZnO 电磁性能影响, 研究表明体系为半金属化稀磁半导体, 铜掺杂使空穴浓度增加, 导电性增强; Cu 双掺杂量增加, 掺杂体系总磁距先增加后减小. Iqbal 等^[11]研究了 Cu 掺杂 ZnO 粉末晶带与发光性能的改善, 带隙变窄, 发生红移; 掺杂浓度为 3% 时, Cu 处于 2^+ 氧化态; 室温下显示顺磁性. Li 等^[12]通过离子注入技术研究 Cu 掺杂 ZnO 的磁性, 研究表明, 光致发光在 510 nm 处有广泛的绿光发射与缺陷有关, Cu 以 Cu^{+1} 和 Cu^{+2} 混合离子替带 Zn^{+2} 离子掺入, 铁磁性与 Cu 离子缺陷有关. Nia 等^[13]采用密度泛函理论第一性原理研究了 Cu 掺杂对 ZnO 磁特性的影响, 结果表明, Cu 单掺杂 ZnO 中, 掺杂体系铁磁性稳定; Cu 双掺杂 ZnO 中, 两铜原子距离近时, 体系呈现反铁磁性 (AFM) 稳定, 反之, 两个铜原子距离远时, 体系呈铁磁性 (FM). 而另一些研究结果表明, Cu 掺入 ZnO 对 ZnO 的磁性没有影响, 磁性主要由内在缺陷引起. 如: Keavney 等^[14]研究了脉冲激光沉积铜掺杂 ZnO 薄膜中的铁磁性, 研究表明: Cu 3d, O 2p, Zn 4s 或 3d 不发生自旋极化, 不产生磁性. Xu 等^[15]在掺铜的 ZnO 薄膜中没有观察到明显的铁磁性, 铁磁性是由内在缺陷引起的. Zhu 等^[16]采用脉冲

磁场辅助水热法合成了铜掺杂 ZnO 微棒, 研究表明, 铁磁性的起源和 ZnO 基体中的氧空位密切相关. 尽管国内外对 Cu 掺杂 ZnO 磁性来源有一定的研究, 但是对该体系的磁性来源还存在分歧.

综上所述, 对本身无磁性的 ZnO 来说, 研究 Cu 掺杂 ZnO 与内在缺陷共存时, 铁磁性来源及其光电性质具有重要意义. 本文用第一性原理方法对 Cu 单掺杂 ZnO (Cu_{Zn}), 以及 Cu_{Zn} 与内在缺陷氧空位 (V_{O})、锌空位 (V_{Zn})、氧间隙 (O_i) 共存时体系的稳定性及电磁光性质进行系统研究.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

为了研究 Cu 掺杂氧化锌与内在缺陷 (V_{O} , V_{Zn} 和 O_i) 共存时 Cu_{Zn} 的电磁光性质, 综合考虑计算机的计算能力以及计算效率, 通过查阅文献 [17—21], 选择了 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞进行所有的计算. $2 \times 2 \times 2$ 的超胞包含 16 个氧原子和 16 个锌原子, 如图 1 所示. 图 1 中位置 (1) 为 Cu 替代 Zn 位置 (Cu_{Zn}), 位置 (2) 为氧空位 (V_{O}), 位置 (3) 为锌空位 (V_{Zn}), 位置 (4) 为间隙氧或间隙铜 (O_i 或 Cu_i). Cu_{Zn} 中 Cu 替换 Zn 的原子百分比浓度为 6.25 at.%, Cu_{Zn} 和 V_{O} , V_{Zn} , O_i 共存的情况, V_{O} , V_{Zn} 以及 O_i 的浓度分别为 6.25 at.%, 6.25 at.% 和 5.88 at.%.

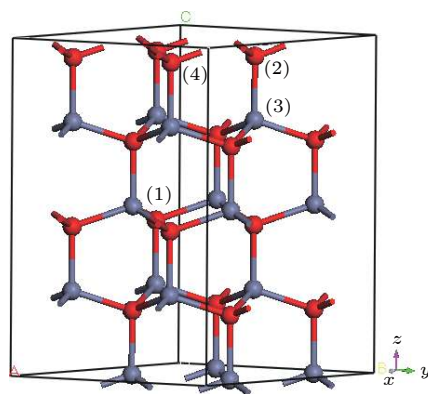


图 1 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 的超胞 (红色代替 O 原子, 蓝紫色代替的是 Zn 原子)

Fig. 1. $2 \times 2 \times 2$ ZnO supercell (where the red components represent the O atoms, gray represents the Zn atoms).

2.2 计算方法

所有计算都由 CASTEP^[22](Material studio 6.1) 软件包完成. 计算采用广义梯度近似下的 (generalized

zed gradient approximation, GGA + U) 平面波赝势方法, 结合 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)^[23] 交换关联泛函对体系进行结构优化及能量计算. 由于传统的密度泛函理论不能精确描述包含 d 电子和 f 电子的体系, 特别是过渡金属氧化物和氮化物, 而 GGA + U 能够精确描述含有掺杂过渡族金属氧化物的电子结构, 对于强局域化的电子, 在模型中引入能够描述原子间强相关作用项——Hubbard 参数 U (排斥能). 对于一些非局域化的 s 电子和 p 电子, 仍然按照标准的 GGA 方法来处理. 通过测试计算和参阅文献, Zn-3d 电子的 U_d 值为 10 eV^[21], O-2p 电子的 U_p 值为 7 eV^[24], Cu-3d 的 U_d 值为 2.5 eV^[25]; 平面波截断能取 380 eV; K 点设置为 $4 \times 4 \times 2$ ^[26]; 自洽场收敛为 10^{-6} eV; 赝势采用超软赝势^[27] 计算离子核, Zn, O, Cu 的价电子分别为 $4s^2 3d^{10}$, $2s^2 2p^4$ 和 $3d^{10} 4s^1$; 能量收敛、最大力、最大压力、以及最大位移阈值分别为 10^{-5} eV/atom, 3×10^{-3} eV/Å, 5×10^{-2} GP, 10^{-3} Å. 计算得到的 ZnO 晶体的禁带宽度为 3.370 eV, 与实验值 (分别为 3.37 eV^[1] 和 3.13 eV^[28]) 和计算^[21] 值 (3.37 eV) 符合得很好. 表明参数设置合理, U 值选择恰当, 所有结构优化及性质计算都是在上述参数基础上进行的.

3 结果与讨论

3.1 形成能

为了分析掺杂及缺陷体系的相对稳定性, 一般是计算它们的形成能. 不同模型中体系的形成能表示为^[28, 29]

$$E_f(D) = E_{\text{tot}}(D) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO}) + \sum n_i \mu_i, \quad (1)$$

式中 $E_{\text{tot}}(\text{ZnO})$ 为纯 ZnO 晶体能量; $E_{\text{tot}}(D)$ 为缺陷体系的能量; n_i 是添加或者是移除 i 原子的个数, 移除时, n_i 为正值, 否则 n_i 为负值; μ_i 为 i 原子的化学势. 形成能与实验条件有很大的关系, 分为富氧条件 (O-rich) 和富锌条件 (Zn-rich), 富锌条件 (Zn-rich) 也称为 (O-poor). 在 ZnO 中考虑其热

稳定性, 氧原子和锌原子的化学势必须满足如下关系: $\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{ZnO}}$. 在 O-rich 条件下, 氧原子的化学势由氧分子能量的一半表示, 即 $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}/2$; 锌原子的化学势则由 $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{ZnO}} - \mu_{\text{O}}$ 得到; 铜原子的化学势也相应地由 $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{CuO}_2} - 2\mu_{\text{O}}$. 而在 O-poor 条件下, μ_{Zn} 和 μ_{Cu} 分别由锌和铜块体材料计算得到, 即 $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}}^{\text{Metal}}$, $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^{\text{Metal}}$; 氧的化学势则由 $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{ZnO}} - \mu_{\text{Zn}}$. 计算所得的形成能都列在表 1 中. 形成能越小, 掺杂和缺陷越容易形成^[30], 稳定性相对较高.

表 1 中的形成能表明: 纯 ZnO 以及 Cu 掺杂 ZnO 的本征缺陷产生受到实验条件氧流的影响. 对 ZnO 来说, 在 O-rich 条件下, 体系形成能的顺序为: $E_f(\text{O}_i) < E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}) < E_f(\text{V}_{\text{Zn}}) < E_f(\text{Cu}_i) < E_f(\text{V}_\text{O})$, O_i 和 Cu_{Zn} 的形成能都为负值, 很容易形成, 且缺陷的相对稳定性高; V_{Zn} 形成能较小, 为正值, 缺陷较稳定; Cu_i 和 V_O 形成能较大, 实现相对较难; 在 O-poor 条件下, 形成能的顺序为 $E_f(\text{V}_\text{O}) < E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}) < E_f(\text{Cu}_i) < E_f(\text{O}_i) < E_f(\text{V}_{\text{Zn}})$, V_O 较易实现, 稳定性相对较高; 其他缺陷形成能较大, 实现较困难, 稳定性也相对较差; 这与 Lee 等^[20] 对 ZnO 本征缺陷的研究结果符合较好. 综上所述, 在两种实验条件下, 铜间隙缺陷都很难实现. 这是因为铜原子为 29 号元素, 与 30 号元素 Zn, 原子半径相当, 由半导体物理理论可知, 一般以替位式杂质存在. O-rich 条件下 Cu_{Zn} 本征缺陷的形成能顺序为: $E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{O}_i) < E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{Zn}}) < E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{V}_\text{O})$, 与纯氧化锌在相同条件下形成能的顺序相同, 相应形成能的值都减小, 说明在 O-rich 下, Cu 替位 Zn 的存在促进了 ZnO 本征缺陷的形成, $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$ 缺陷出现的概率较高; 而在 O-poor 条件下, $E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{V}_\text{O}) < E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{O}_i) < E_f(\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{V}_{\text{Zn}})$, 形成能的大小顺序也与在此条件下的 ZnO 的相同, 但相应的形成能都增大, 表明在 O-poor 下, ZnO 中 Cu 原子的存在抑制了本征缺陷的形成. 比较来看 $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_\text{O}$ 出现的概率在三种缺陷中最低. 在计算过程中发现, $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_\text{O}$ 模型的收敛也很难实现, 通过

表 1 ZnO 和 Cu_{Zn} 缺陷的形成能 (单位: eV)
Table 1. Formation energy of ZnO and Cu_{Zn} with intrinsic defects (in eV).

缺陷类型	V_O	V_{Zn}	O_i	Cu_i	Cu_{Zn}	$\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_\text{O}$	$\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$	$\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$
O-rich	6.603	0.915	-0.548	5.795	-0.495	6.337	0.422	-0.965
O-poor	1.308	6.210	4.747	4.026	3.031	4.569	9.244	7.856

逐步调整参数, 才达到稳定状态, 从一定程度上说明 $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{O}}$ 的稳定性不高. 此外在 O-poor 条件下形成能相对较大, 表明缺陷不稳定, 且不易形成.

3.2 电磁性质

图 2(a) 和图 2(b) 分别为纯 ZnO 的能带结构及分波态密度图 (以费米能级作为能量 0 点). 可以

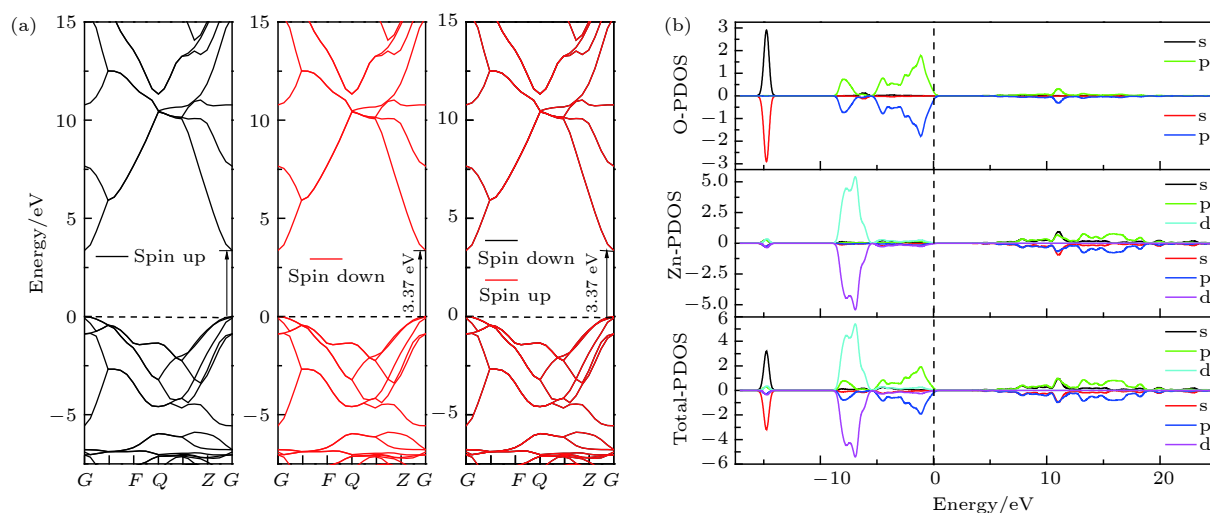


图 2 (a) ZnO 能带结构图; (b) ZnO 分波态密度图

Fig. 2. (a) Band Structures of ZnO; (b) PDOS of ZnO.

计算中分别优化了 Cu 单掺杂 ZnO 以及 Cu 掺杂与本征缺陷 (V_{O} , V_{Zn} , O_{i}) 共存时体系的结构. 图 3—图 5 分别给出了优化后各体系的晶体结构图 (图中标号原子是对晶体性质有主要影响的原子)、相应的能级图以及分波态密度图. 同时, 表 2 给出了各个体系的带隙值和空穴的相对浓度. 由于掺杂 Cu 浓度相同, 故只考虑载流子浓度对导电性的影响, 没有考虑迁移率的影响.

当纯 ZnO 超胞中 (图 1 中) 的 (1) 号位置 Zn 原子被 Cu 原子替代, 优化后超胞的结构图、能带图和分波态密度图分别如图 3(a)、图 4(a) 和图 5(a) 所示, 相对于 ZnO, Cu_{Zn} 能带整体下移, 但导带下移比价带多, 禁带宽度减小为 2.577 eV, Cu 掺杂带隙减小与实验 [6, 31, 32] 和理论 [33] 一致; 掺入的 Cu 原子主要影响价带, 对导带几乎没有影响. 这是因为 Cu 为 29 号元素, 比 Zn 最外层少一个电子, 则替代 Zn 的 Cu 为受主 [13, 34], 产生 p 型导电类型 [33], 空穴相对浓度增加为 1.344, 与文献 [10] 结果一致; 与纯 ZnO 相比, 增强了导电性; 对体系磁性有主要贡献的氧原子在铜原子周围. 图 5(a)

看出, 导带底和价带顶均位于布里渊区 G 点, 属于直接带隙半导体材料, 带隙值为 3.370 eV, 与实验值 [1,28] 和理论 [21] 计算结果吻合. ZnO 的价带顶主要由 O 的 2p 组成, 导带底主要由 Zn 的 4s4p 杂化组成, 也包含一定 O 的 2p 电子; 分波态密度图中自旋明显对称, 没有自旋极化, 理想材料 ZnO 是非铁磁性的.

表明, 主要是 O 原子的 2p 电子与 Cu 的 3d 电子在价带顶相互作用, 价带顶伸向禁带中, 这可以解释实验 [31] 中 Cu 掺入 ZnO 薄膜使得带尾宽度增加的原因; 受主能级主要是 Cu 的 3d 电子与 Z 轴上的 O(5) 的 2p 电子相互作用所致, 产生距离价带顶 0.980 eV 深能级, 这也是体系产生磁性的主要原因; Cu 元素的掺入, 使 Cu 与 O(2, 3, 4)、O(5) 的键长分别减小 0.020, 0.076 Å. 由电荷布居数可知, O(5) 的布居数由 0.94 减小为 0.89, 电负性降低, 磁矩为 $0.14 \mu_{\text{B}}$, 而 O(2, 3, 4) 的布居数由 0.94 减小为 0.93, 电负性稍有下降, 磁矩都为 $0.02 \mu_{\text{B}}$, 表明 Cu—O 键的键长减小越多, 氧的布居数下降越多, 电负性越弱, 对磁性贡献越大. Cu 原子的布居数为 0.63, 可以认为 Cu 掺杂是以 Cu^{+1} 与 Cu^{+2} 离子混合形式存在, 与文献 [12] 实验结果一致, Cu 的磁矩为 $0.78 \mu_{\text{B}}$, 体系总磁矩为 $0.98 \mu_{\text{B}}$, Cu 单掺杂 ZnO 体系的磁矩接近整数 1, 与实验 Cu 掺杂 ZnO 体系总磁矩为 1 或 2 整数结果一致 [35], 而侯清玉等 [10] 在相同 Cu 浓度下体系总磁矩大小为 $1.9349 \mu_{\text{B}}$, 比本文的计算结果大了 1 倍.

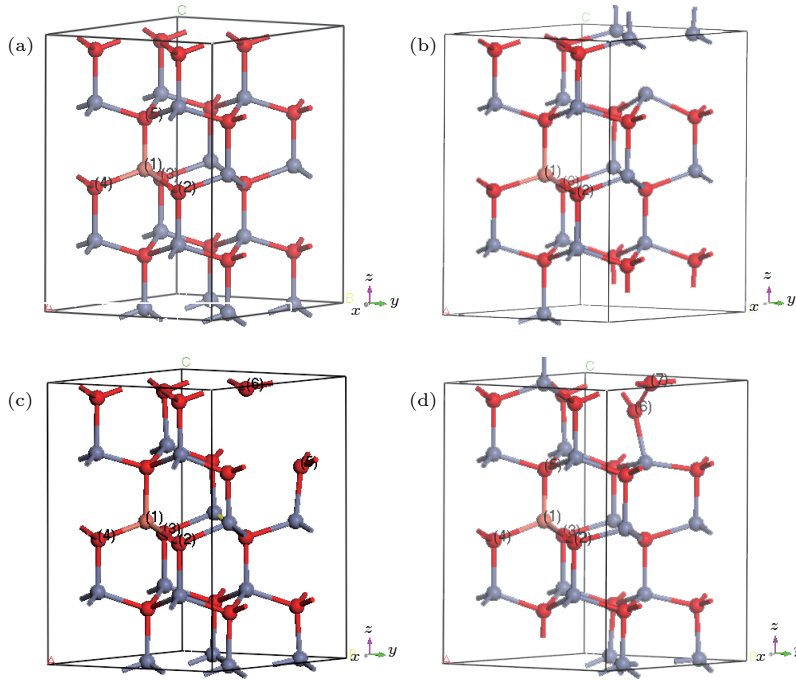


图 3 优化后的晶体结构图 (a) CuZn ; (b) CuZn-V_O ; (c) CuZn-V_Zn ; (d) CuZn-O_i
 Fig. 3. Structure of crystal cell after optimized: (a) CuZn ; (b) CuZn-V_O ; (c) CuZn-V_Zn ; (d) CuZn-O_i .

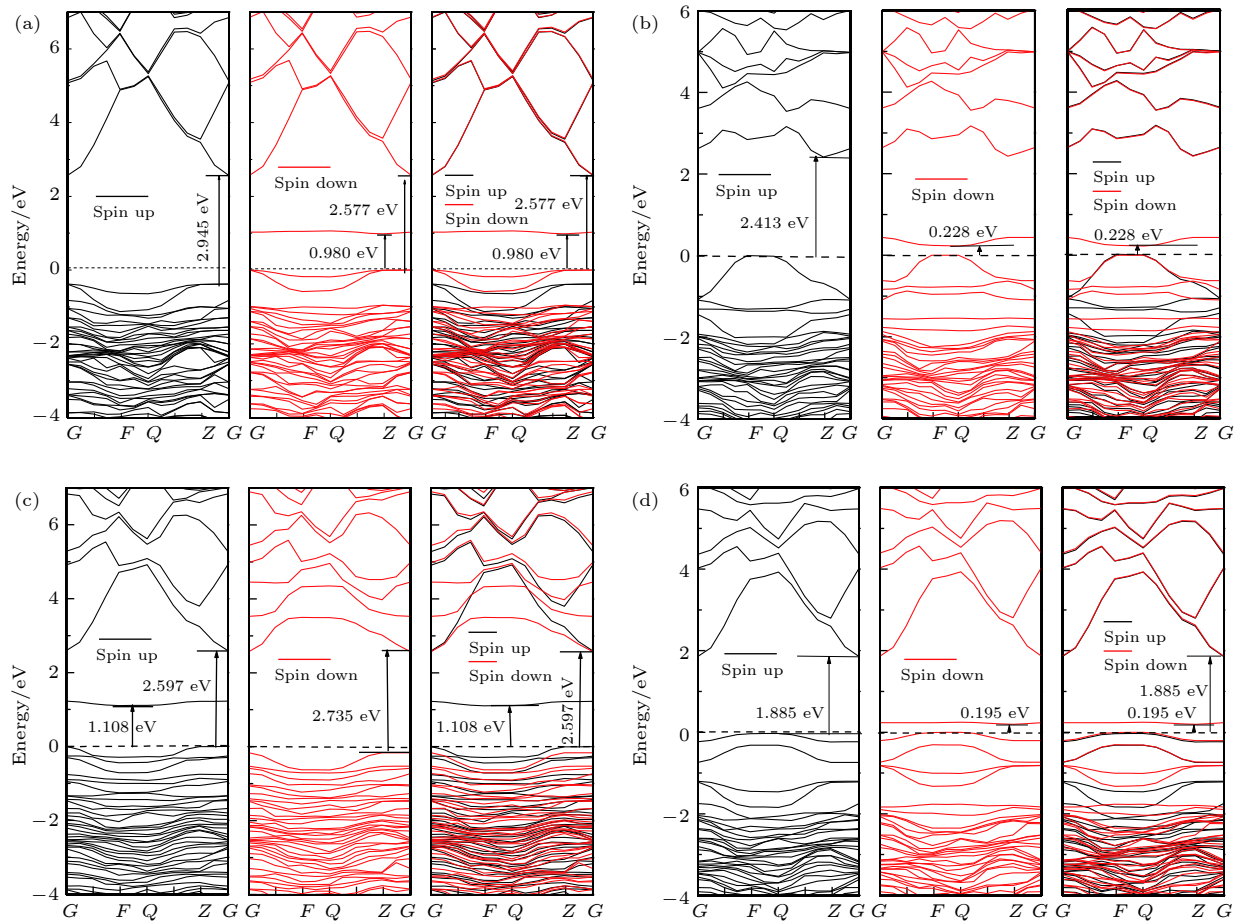


图 4 能带结构图 (图中虚线为费米能级) (a) CuZn ; (b) CuZn-V_O ; (c) CuZn-V_Zn ; (d) CuZn-O_i
 Fig. 4. Band structures (the dotted line in the graph is the Fermi energy level): (a) CuZn ; (b) CuZn-V_O ; (c) CuZn-V_Zn ; (d) CuZn-O_i .

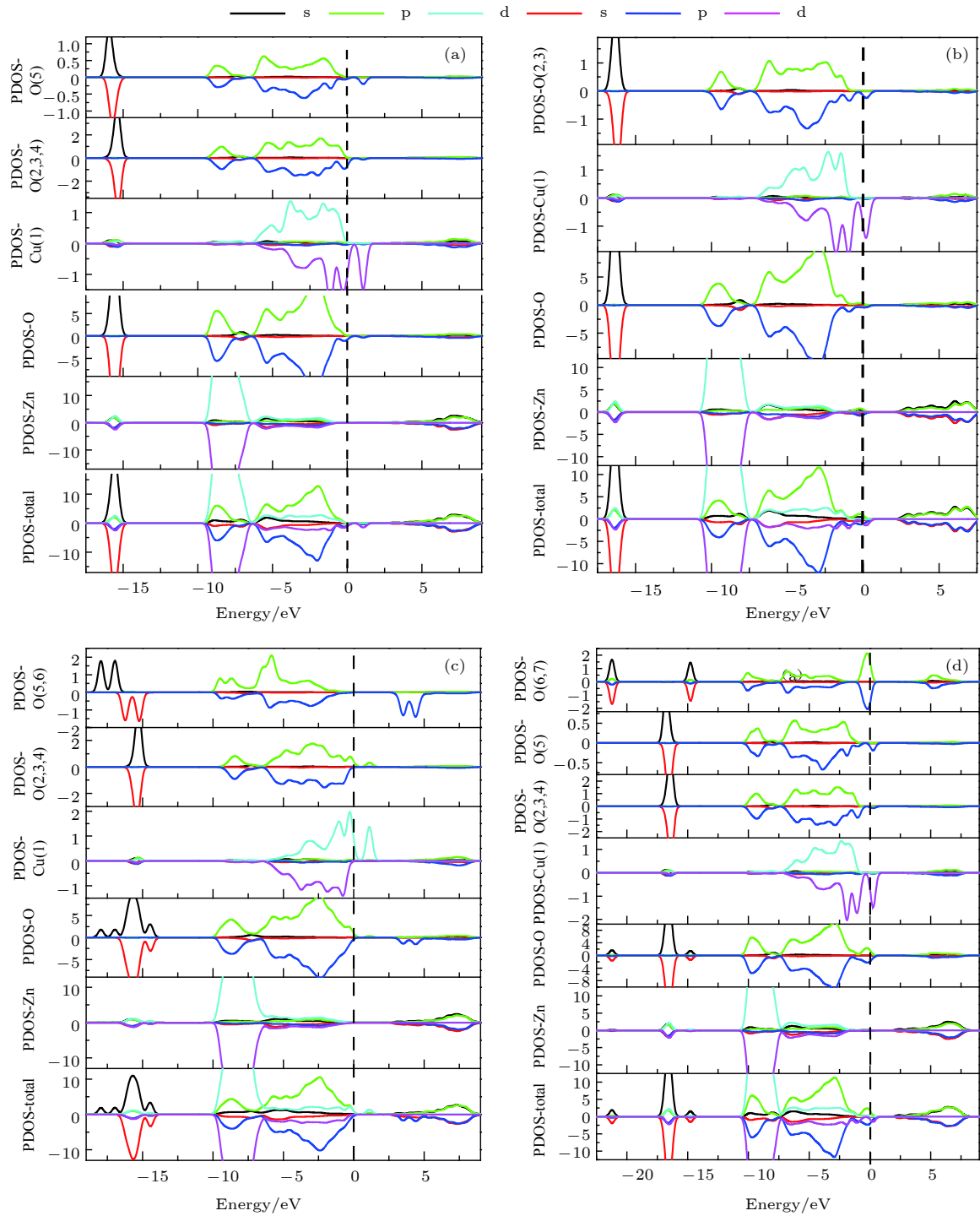


图 5 分波态密度 (图中虚线为费米能级) (a) Cu_{Zn} ; (b) $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{O}}$; (c) $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$; (d) $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$

Fig. 5. PDOS (the dotted line in the graph is the Fermi energy level): (a) Cu_{Zn} ; (b) $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{O}}$; (c) $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$; (d) $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$.

表 2 ZnO 模型的带隙和空穴浓度 P

Table 2. Band gap and hole concentration P of ZnO model.

	ZnO	Cu_{Zn}	$\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{O}}$	$\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$	$\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$
禁带宽度/eV	3.370	2.577	2.413	2.597	1.885
光学带隙/eV	3.370	0.980	0.228	1.108	0.195
P	0.068	1.344	1.107	1.321	1.574

图 3(b), 图 4(b) 和图 5(b) 分别给出了 $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{O}}$ 优化后的晶体结构、能带及分波态密度图. 与 Cu_{Zn} 相比, V_{O} 的出现, Z 轴上的 O 与 Cu 的相互作用减弱, 键长由 1.912 \AA 增加为 2.028 \AA . 由电荷布居数可知, Z 轴的 O 不存在磁矩, 得到电荷由 0.89 增加为 0.93 , 与纯 ZnO 中类似; Cu 原子失去的电荷量减小为 0.59 , 磁矩减少为 $0.74 \mu_{\text{B}}$, $\text{O}(2, 3)$

得到的电荷量由 0.93 减小为 0.90, 磁矩增加为 $0.08 \mu_B$, Cu 与 O(2, 3) 键长稍有减小. 图 4(b) 与图 4(a) 相比, 能带整体下移, 但费米能级较 Cu_{Zn} 相对有所上移, 表明 V_O 缺陷能级为施主能级; 由于施主与受主之间存在互补作用, 使得空穴相对浓度降为 1.107, 降低了导电性; 禁带宽度为 2.413 eV. 由图 5(b) 分波态密度可以看出, 导带主要由 Zn 的 4s4p 电子形成, 价带主要由 Zn 的 2s2p 新产生的缺陷态、O 原子的 2p 以及 Cu 的 3d 电子组成. 如图 4(b) 和图 5(b) 所示, 禁带中未占据的受主能级, 距离价带顶 0.228 eV, 主要是 Cu 的 3d 电子与 XY 平面内 O(2, 3) 号原子的 2p 电子自旋耦合所得, 分波态密度明显不对称, 产生磁矩, 总磁矩为 $0.92 \mu_B$.

$\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 优化后的晶体结构如图 3(c) 所示, 能带和分波态密度分别由图 4(c) 和图 5(c) 给出. 与 Cu_{Zn} 相比, 能带图整体几乎没有移动, 禁带宽度为 2.597 eV; 如表 2 所示, 存在 V_{Zn} 空位时, 空穴浓度几乎没有变化, 是因为 V_{Zn} 影响的是深能级, 对载流子浓度不产生影响. 能带图 4(c) 中在禁带中产生自旋向上的能级, 由图 5(c) 分波态密度可知, 其为 Cu 的 3d 电子与 O 的 2p 电子杂化生成的, 距离价带顶 1.108 eV 的深能级; 自旋向上能级的变化, 主要是 Cu 的 3d 与 O(2, 3, 4) 号原子的 2p 电子相互作用的结果, 主要影响价带顶; 价带顶主要为 O 的 2p 以及 Cu 的 3d 电子的贡献. 如图 5(c) 所示, $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 在费米能级以下的深能级中观察到四个新生的缺陷态, 三个自旋向上, 一个自旋向下, 主要由 Zn 空位周围 O 原子的 2s 电子在深能级处发生自旋极化产生的; 在费米能级以上, 在导带底分别观察到两个新生态, 都为自旋向下, 主要是 O(5, 6) 号原子的 2p 电子自旋极化引起的, 导带底还包含了少量的 Zn 4s 电子的贡献. 由电荷布居数可知, Cu 的布居数为 0.67, 磁矩为 $-0.78 \mu_B$, O(2, 3, 4) 的布居数分别为 -0.93 , -0.93 , -0.88 , 磁矩分别为 $-0.04 \mu_B$, $-0.04 \mu_B$, $-0.16 \mu_B$, Cu—O(4) 的键长最短为 1.908 Å, 电负性小, 磁矩贡献大; Z 轴上与 Cu 相连的 O 原子键长为 2.033 Å, 无自旋极化现象; V_{Zn} 周围的 O(5, 6) 的布居数都为 -0.52 , 电负性降低, 磁矩增大, 都为 $1.04 \mu_B$. 由上述可知, 包含 V_{Zn} 的 Cu_{Zn} 体系磁性主要由 Cu 的 3d 电子与 XY 平面内的 O(2, 3, 4) 原子的 2p 电子相互作用以及 O(5, 6) 原子贡献的, 总磁矩

为 $1.00 \mu_B$. 分析发现, $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 的磁矩都和 Z 轴上与 Cu 相连的 O 无关, 这是因为空位出现使 Cu 与 Z 轴上 O 的相互作用减小, 键长拉大, 自旋极化消失, 对磁性无贡献.

Cu_{Zn} 中存在 O_i 时, 分别给出了晶体结构、能带以及分波态密度如图 3(d), 图 4(d) 和图 5(d) 所示. 图 4(d) 与图 4(a) 比较, 能带图整体下移, 导带比价带下移更多, 禁带宽度变为 1.885 eV; 距离价带顶 0.195 eV 有一未占据的受主缺陷态, 与文献 [5] 在价带顶测到的受主能级 0.15 eV 相近. 此缺陷态主要是 Cu 的 3d 轨道和与 Cu 相连的 Z 轴上 O(5) 的 2p 轨道相互耦合产生的, 且产生磁矩分别为 $0.78 \mu_B$ 和 $0.12 \mu_B$, 布居数分别为 0.63 和 -0.90 , Cu—O(5) 键的键长为 1.906 Å, 与 Cu 相连的 O(2, 3, 4) 号原子布居数几乎没有变化, 由图 5(d) 看出, 对磁矩贡献较小. 图 5(d) 表明, O_i 主要影响价带顶, O_i 的 2p 电子也主要定域在价带顶, 间隙 O 原子产生的能态位于费米能级以下, 说明其为受主态. 如表 2 所示, 空穴浓度增为 1.574, 增强了导电性. 与 O_i 相连的 7 号 O, 2p 电子也被定域在价带顶, 表明 6, 7 号 O 之间存在强相互作用, 两者周围的 Zn 原子正电性稍有下降, 值约为 0.03 左右. O(6) 与 O(7) 之间键长为 1.442 Å, 与 O_2 的键长 1.209 Å 相近, 表明负电性的 O_i 原子有逃逸的可能, 文献 [36,37] 在研究 TiO_2 时也存在负电性的 O_i 缺陷有逃逸现象; Cu_{Zn} 中存在 O_i 时, 价带主要由 O 的 2p 电子以及 Cu 的 3d 电子的贡献, 而导带主要由 Zn 的 4s 电子贡献, 还掺杂了一定的 Zn 的 4p 成分; 且在费米能级以下的深能级处产生四个新生的杂质态, 两个自旋向上, 两个自旋向下, 是由 O(6, 7) 号原子 2s 电子产生的. 由布居数可知, O(7) 的电负性下降, 布居数由 -0.94 变为 -0.62 , O(6) 的布居数为 -0.48 , O(6) 与 O(7) 原子分波态密度 (PDOS) 图对称, 无自旋极化现象, 对磁性没有贡献. 体系总磁矩为 $0.99 \mu_B$. $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 与 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 都在深能级处产生新的能态, 这是因为局部氧浓度过高, O—O 之间存在强相互作用.

综上所述, Cu 原子在所研究的体系中都存在自旋极化, 产生磁性, 这与文献 [10—13] 报道的结果一致, 而文献 [14—16] 报道“Cu 本身无自旋极化, 不产生磁性”的结论不同; 文献 [15] 报道磁性与缺陷有关; 文献 [16] 报道其磁性与 V_O 缺陷密切相关. 本文研究结果表明, 对于 Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 体

系, 磁性来源主要是 Cu 的 3d 和与 Cu 相连的 Z 轴上的 O 的 2p 电子的自旋极化所致; Cu_{Zn}-V_O 和 Cu_{Zn}-V_{Zn} 体系, 自旋不对称主要是 Cu 的 3d 和与 Cu 相连的 XY 平面内的 O 的 2p 电子耦合所致, 对于 Cu_{Zn}-V_{Zn} 体系, 磁性还包含 Zn 空位周围 O 2p 电子的自旋极化.

3.3 光学性质

为了研究 Cu_{Zn} 体系的光学性质, 可以通过介电函数的虚部来描述. 介电函数的虚部可以描述为

$$\epsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \varphi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \varphi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \omega),$$

式中 e 为电子的电量, Ω 为晶胞的体积, \mathbf{u} 是附加电场的极化矢量, ω 是光的频率, φ_k^c 和 φ_k^v 分别为导带和价带的电子波函数. 介电函数的虚部可以用来推断电子跃迁. 第一吸收峰的出现, 是由于费米能级附近的占据态与非占据态之间电子跃迁的结果. 图 6 给出了研究体系的介电函数虚部与电子跃迁能量的关系, 可以看出纯 ZnO 的第一吸收峰出现在 3.60 eV 附近, 由图 2 可知这主要是价带顶 O 的 2p 电子跃迁到导带底 Zn 的 4s 轨道而形成的; 而 Cu_{Zn}, Cu_{Zn}-V_{Zn} 模型, 由图 4(a) 和图 4(c), 图 5(a) 和图 5(c) 所示, 掺入的 Cu 受主杂质在禁带中引入杂质能级, 由 Cu 的 3d 电子组成, 图 6 看出吸收峰分别出现在 1.15 eV 和 1.55 eV, 主要是电子由 Cu 原子周围 O 的 2p 向 Cu 的 3d 受主杂质态跃迁的结果; 同样 Cu_{Zn}-V_O 中, 图 6 的吸收峰出现在 0.33 eV 的位置, 结合图 4(b) 和图 5(b) 可以看出, 主要是由 Cu 的 3d 与 Cu 原子周围 XY 平面内 O(2, 3) 原子 2p 杂化产生受主杂质态, 价带顶产生了 Zn 的 4s4p 电子组成的缺陷态, 吸收峰主要是电子从价带顶跃迁到受主杂质态的结果; 如图 6 所示, Cu_{Zn}-O_i 的吸收峰出现在 0.38 eV 处, 由图 4(d) 和图 5(d) 可以看出, Cu_{Zn}-O_i 模型在价带顶也产生新生的缺陷态, 主要由 O(6, 7) 的 2p 电子组成, 吸收峰主要由新生的缺陷态 O 的 2p 到 Cu 的 3d 受主态跃迁产生的. 这与能带图中给出的带隙值基本吻合. 在 Cu_{Zn} 及含缺陷的模型中, 与 ZnO 相比, 吸收边发生红移现象 [4,6,7,9,11,38], 这是光学带隙变窄结果导致的, 这与图 4 和图 5 所给结果一致.

图 7 给出了存在内在缺陷 Cu_{Zn} 时的光吸收谱. 可以看到, 与 ZnO 相比, 固有吸收边发生红移

现象, 光学带隙减小, 这与实验和理论计算 [4,6,7,9,11,38] 得到的 Cu 掺杂使得 ZnO 纳米棒吸收边向长波方向移动的结果是一致的. 与图 4(a)—(d) 能带结构图、图 6 及表 2 给出的结果一致. 在可见光区, Cu_{Zn} 以及存在内在缺陷 Cu_{Zn} 的吸收强度比 ZnO 的都高, 表明铜掺杂能够提高 ZnO 在可见光区的吸收. Cu_{Zn}-V_O 模型的吸收强度最高, 是因为氧空位的出现在价带顶产生了新生的 Zn 的 4s4p 态, 导致吸收增强, 这与图 6 给出的结果也是一致的.

图 8 给出了反射随波长的变化关系. 可以看到 300—800 nm 的范围内, 除了 Cu_{Zn}-V_{Zn} 模型的反射增加之外, 其他掺铜的模型反射都比 ZnO 的低; 在适当外界条件下, Cu_{Zn} 模型的透光率比 ZnO 的低, 可能存在 V_{Zn}. 实验透射率降低 [39] 也可能是存在锌空位导致的.

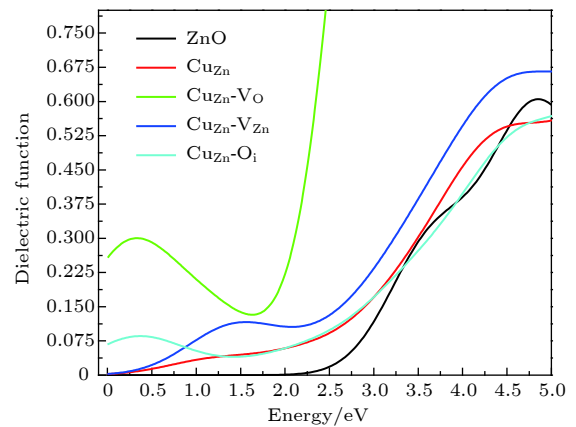


图 6 ZnO, Cu_{Zn} 及含不同内在缺陷时 (Cu_{Zn}-V_O, Cu_{Zn}-V_{Zn}, Cu_{Zn}-O_i) 介电函数的虚部

Fig. 6. The imaginary part of the dielectric function of ZnO, Cu_{Zn}, Cu_{Zn}-V_O, Cu_{Zn}-V_{Zn}, Cu_{Zn}-O_i.

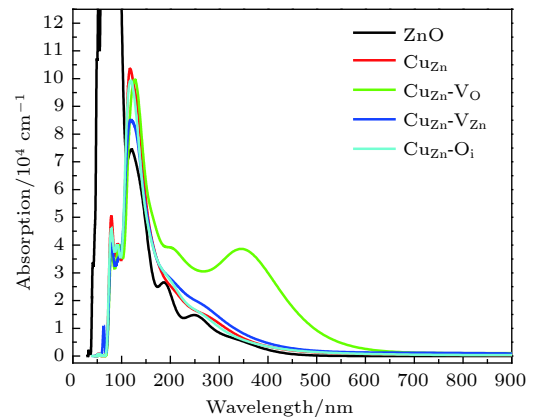
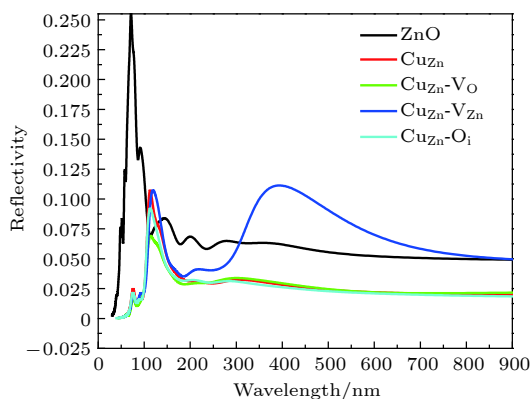


图 7 有内在缺陷 Cu_{Zn} 的吸收光谱

Fig. 7. Absorption of Cu_{Zn} with varying intrinsic defects.

图 8 有内在缺陷 Cu_{Zn} 的反射光谱Fig. 8. Reflectivity of Cu_{Zn} with varying intrinsic defects.

4 结 论

本文研究了 Cu_{Zn} 以及 Cu_{Zn} 与内在缺陷共存对形成能、电子结构以及光学性质的影响. 研究表明: 1) 对纯 ZnO 而言, O-rich 条件下 O_i 的形成能最低, 最容易形成, 且稳定性较高; O-poor 条件下 V_O 的形成能最低, 最易形成; Cu_{Zn} 在 O-rich 条件下形成能为负值, 说明容易形成且稳定; O-rich 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 最易形成, 而在 O-poor 条件下, $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$, $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$, $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 内在缺陷都不易形成; Cu 替位杂质的出现, 提高了在 O-rich 条件下内在缺陷的形成, 但在 O-poor 条件下反而降低了内在缺陷的形成; 2) Cu 掺杂 ZnO 及其缺陷模型中, Cu 掺杂都为替位受主, 都产生 p 型导电类型; Cu_{Zn} 中存在 V_O 时, 导电性降低; Cu_{Zn} 中存在 V_{Zn} 影响深能级对导电性没有影响, O_i 的存在提高了材料的导电性; 3) 纯 ZnO 无自旋极化, 无铁磁性; Cu 掺杂的 ZnO , 与 Cu 原子相连的 O 原子的电负性与磁矩相关, 电负性越小, 键长越短, 贡献的磁矩越大; Cu_{Zn} 中存在空位缺陷 (V_O , V_{Zn}) 时, 磁矩主要是 Cu 3d 轨道与 XY 面内的 O 的 2p 轨道强烈耦合所致, V_{Zn} 导致 Cu_{Zn} 中的磁性还包含 O(5, 6) 号原子 2p 电子自旋极化的贡献; Cu_{Zn} 与 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 中的磁矩主要是 Cu 的 3d 与 Z 轴上与铜相连的 O 2p 轨道耦合产生的; 所有体系中 Zn 原子没有自旋极化, 不产生磁性; $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ 缺陷能态中, 深能级中产生的诱导态是 O-O 2s 轨道相互作用产生的; 4) 掺 Cu 的 ZnO 吸收边发生红移; $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ 模型中可见光区吸收增强; $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ 模型中吸收、反射都增强, 导致透光率降低.

参考文献

- [1] Wang Z L 2008 *ACS Nano* **2** 1987
- [2] Ahn K S, Deutsch T, Yan Y, Jiang C S, Perkins C L, Turner J, Jassim M A 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 023517
- [3] Wei M, Braddon N, Zhi D, Midgley P A, Chen S K, Blamire M G, Driscoll J L M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 072514
- [4] Drmoseh Q A, Rao S G, Yamani Z H, Gondal M A 2013 *Appl. Surf. Sci.* **270** 104
- [5] Suja M, Bashar S B, Morshed M M, Liu J 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8894
- [6] Chakraborty M, Ghosh A, Thangavel R 2015 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **74** 756
- [7] Horzum S, Torun E, Serin T, Peeters F M 2016 *Philos. Mag.* **96** 1743
- [8] Vachhani P S, Bhatnagar A K 2013 *Phys. Scr.* **8715** 045702
- [9] Xia C H, Wang F, Hu C L 2014 *J. Alloys Compd.* **589** 604
- [10] Hou Q Y, Xu Z C, Wu Y, Zhao E J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 167201 (in Chinese) [侯清玉, 许镇潮, 乌云, 赵二俊 2015 物理学报 **64** 167201]
- [11] Iqbal J, Jan T, Shafiq M, Arshad A, Ahmad N, Badshah S, Yu R H 2014 *Ceram. Int.* **40** 2091
- [12] Li T J, Li G P, Gao X X, Chen J S 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 211
- [13] Nia B A, Shahrokhi M, Moradian R, Manouchehri I 2014 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** 20403
- [14] Keavney D J, Buchholz D B, Ma Q, Chang R P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 012501
- [15] Xu Q Y, Schmidt H, Zhou S Q, Potzger K, Helm M, Hochmuth H, Lorenz M, Setzer A, Esquinazi P, Meinecke C, Grundmann M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 082508
- [16] Zhu M Y, Zhang Z H, Zhong M, Tariq M, Li Y, Li W X, Jin H M, Skotnicova K, Li Y B 2017 *Ceram. Int.* **43** 3166
- [17] Luo J H, Liu Q, Yang L N, Sun Z Z, Li Z S 2014 *Comput. Mater. Sci.* **82** 70
- [18] Wang Q B, Zhou C, Wu J, Lü T 2013 *Opt. Commun.* **297** 79
- [19] Chen Y F, Song Q G, Yan H Y 2012 *Comput. Theor. Chem.* **983** 65
- [20] Lee M H, Peng Y C, Wu H C 2014 *J. Alloys Compd.* **616** 122
- [21] Wu H C, Peng Y C, Chen C C 2013 *Opt. Mater.* **35** 509
- [22] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnup P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Ma X G, Lu B, Li D, Shi R, Pan C S, Zhu Y F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 4680
- [25] Anisimov V V, Zaanen J, Andersen K 1991 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **44** 943
- [26] Monkhost H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **41** 7892
- [28] Janotti A, van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [29] Guo T T, Dong G B, Chen Q, Diao X G, Gao F Y 2014 *J. Phys. Chem. Solids* **75** 42
- [30] Sun H G, Fan W L, Li Y L, Cheng X F, Li P, Hao J C, Zhao X 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 1379
- [31] Chen Y, Xu X L, Zhang G H, Xue H, Ma S Y 2009 *Physica B* **404** 3645
- [32] Duan Z F, Wang X Q, He A L, Cheng Z M 2011 *J. At. Mol. Phys.* **28** 343 (in Chinese) [段壮芬, 王新强, 何阿玲, 程志梅 2011 原子与分子物理学报 **28** 343]
- [33] Ferhat M, Zaoui A, Alhaja R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 142502
- [34] Yan Y F, Aljassim M M, Wei S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89**

- 181912
- [35] Narendra G L, Sreedhar B, Rao J L, Lakshman S V J 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 5342
- [36] Lee H Y, Clark S J, Robertson J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 075209
- [37] Lin Q L, Li G P, Xu N N, Liu H, Wang C L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 037101 (in Chinese) [林俏露, 李公平, 许楠楠, 刘欢, 王苍龙 2017 物理学报 **66** 037101]
- [38] Zhao L, Lu P F, Yu Z Y, Liu Y M, Wang D L, Ye H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056104
- [39] Xu Q Y, Wu X M, Zhuge L J, Chen X M, Wu Z F 2008 *MicroFabric. Tech.* **12** 16 (in Chinese) [徐庆岩, 吴雪梅, 诸葛兰剑, 陈学梅, 吴兆丰 2008 微细加工技术 **12** 16]

Effect of intrinsic defects and copper impurities co-existing on electromagnetic optical properties of ZnO: First principles study*

Zhang Mei-Ling^{1)2)†} Chen Yu-Hong¹⁾ Zhang Cai-Rong¹⁾ Li Gong-Ping²⁾

¹⁾ (School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

²⁾ (School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 20 December 2018; revised manuscript received 20 February 2019)

Abstract

For ZnO which is not magnetic itself, it is of great significance to study the source of ferromagnetism and its photoelectric properties when Cu doped ZnO coexists with internal defects. The effects of intrinsic defects on the electronic structures, magnetic and optical properties of Cu-doped ZnO (Cu_{Zn}) are studied by using first principle calculations based on the density functional theory combined with the Hubbard U (DFT + U_{d} + U_{p}). The results indicate that the doped Cu is a substitute acceptor, and the manufacturing environment plays an important role in forming the Cu_{Zn} with internal defects. Under the oxygen-rich condition, the doped Cu is favorable for forming internal defects, and the $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_{\text{i}}$ bonds are easily formed. On the contrary, the Cu-doped ZnO is not conducive to forming internal defects under the O-poor condition. The 3d electrons of the substitute Cu form the unoccupied acceptor energy level at the top of valence band, generating p-type conduction. Comparing with Cu_{Zn} system, the carrier concentration of positive hole decreases in $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{O}}$ system and the conductivity is poor. In the $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ system, the number of carrier holes is almost constant, and the conductivity has no effect. In the $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_{\text{i}}$ model, the carrier concentration of positive holes increases and the conductivity gets better. The pure ZnO system exhibits non-magnetic behavior. The study also reveals that the smaller the electro-negativity, the greater the contribution to magnetic moment is when O atom is connected with Cu atom. The magnetic moments in Cu_{Zn} and $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_{\text{i}}$ system are mainly generated by the coupling between the Cu 3d and the O 2p orbital on the c axis. When V_{O} and V_{Zn} exist in Cu_{Zn} , the magnetic moment is mainly caused by the strong coupling of Cu 3d with O 2p in ab plane. In the presence of V_{Zn} in Cu_{Zn} , the magnetism also contains the contribution of the spin polarization of O(5, 6) atoms around V_{Zn} . In the defect states of $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ and $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{O}_{\text{i}}$, the induced states in the deep energy levels are generated by the interaction between the O-O 2s orbital electrons. The reduced optical band gap of the Cu_{Zn} model results in the red shift of absorption spectrum. The enhanced absorption and reflection of the $\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$ model reduce the transmission.

Keywords: first principles, intrinsic defect, Cu-doped ZnO, formation energy

PACS: 71.15.-m, 73.20.At, 78.40.Fy

DOI: 10.7498/aps.68.20182238

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51562022, 11575074) and the HongLiu First-class Disciplines Development Program of Lanzhou University and Technology, China.

† Corresponding author. E-mail: Zhangml_2000@126.com