

# Al 和 Ni 共掺 ZnO 光学性质的第一性原理研究<sup>\*</sup>

关 丽<sup>†</sup> 李 强 赵庆勋 郭建新 周 阳 金利涛 耿 波 刘保亭

(河北大学物理科学与技术学院,保定 071002)

(2008 年 11 月 15 日收到,2009 年 1 月 2 日收到修改稿)

利用第一性原理方法研究了纯 ZnO 以及掺杂 Al、Ni 和 (Al、Ni) 共掺的 ZnO 材料,对掺杂前后晶体的几何结构、能带结构和电子态密度,特别是光学性质进行了比较分析. 计算结果表明,纯 ZnO 与 Al-ZnO、Ni-ZnO 和 (Al、Ni)-ZnO 的介电函数虚部在低能区有明显的差异,但在高能区则较为相似. 在光学性质上,Al-ZnO 较之 Ni-ZnO 在可见光区的吸收系数和反射率都非常低,反映其在可见光区有高透过率. 而两原子共掺后的 (Al、Ni)-ZnO,其光学性质较之单原子掺杂的情况有非常显著的变化.

关键词: ZnO, 掺杂, 第一性原理, 光学性质

PACC: 7115A, 7115M, 7840G, 7865K

## 1. 引 言

ZnO 是 II—VI 族直接带隙的氧化物半导体,能隙宽度为  $3.37 \text{ eV}^{[1]}$ . 它与 GaN 等其他光电材料相比,具有低介电常量、大光电耦合率、高化学稳定性以及优良的压电、光电特性,并且具有很高的激子结合能( $60 \text{ meV}^{[2]}$ ), ZnO 在太阳能电池、液晶显示器、气体传感器、紫外半导体激光器以及透明导电薄膜等方面具有广阔的应用前景<sup>[3-8]</sup>. 近年来,人们发现通过掺杂可以改变 ZnO 的性质,在实验上已有许多成功的报道. 例如,对其掺杂 Al、Ga 和 In 等元素可得到导电性能较好的 n 型 ZnO 薄膜材料<sup>[9-12]</sup>;将过渡金属元素 Ni、Cu 和 Mn 等掺杂于 ZnO,可以使之具有居里温度高于室温的稀磁特性<sup>[13,14]</sup>. 但是,人们对掺杂结构以及掺杂后光学、电学和磁学性质变化的机理还不是很清楚,因此最近对于 ZnO 掺杂的理论研究已成为该领域的一个研究热点<sup>[15-20]</sup>. 文献 [15] 通过对几种过渡金属掺杂 ZnO 的电子结构的理论计算,分析了杂质离子与阴离子间电荷转移与成键情况,并着重分析了掺 Mn 体系的光学吸收、介电性质相对于未掺杂情形所发生的变化. 文献 [18] 通过对 ZnO 单掺 Ni 和共掺 Ni、Al 或 Ni、Li 等杂质对其铁磁性和反铁磁性进行了详细的分析,计算表明 Ni

的位置明显影响其铁磁性和反铁磁性,并且在掺 Ni 的 ZnO 中再掺入 Al、Li 能够使铁磁性增强、居里温度升高. 最近,文献 [20] 报道掺 C 的 ZnO 电子结构和光学性质,并着重比较了 C 替代 O 位掺杂和 C 替代 Zn 位掺杂两种情况的异同. 我们知道,Al 掺杂 ZnO 在可见光区有高透过率和低电阻率,作为一种透明导电氧化物材料,具有易于制造、热稳定性好等其他材料无可比拟的优点,因此是掺杂效果最好和极具开发潜力的功能材料之一. 另外,对于 ZnO 掺杂过渡金属元素 Ni,人们多关注其对磁性的改进,而对光学性质的研究则较少. 而对于 ((Al、Ni)-ZnO) 的光学性质的研究,在理论和实验上都还没有涉及. 因此,本文以具有代表意义的金属 Al 和 Ni 作为掺杂原子,利用第一性原理超软赝势方法,分别对 Al、Ni 以及 (Al、Ni) 掺杂前后 ZnO 的晶体结构、能带和态密度,特别是光学性质进行了深入的对比研究,以揭示掺杂改变 ZnO 光学性质的内在原因,从而为实验工作提供理论参考.

## 2. 模型构建及计算方法

### 2.1. 模型构建

理想的 ZnO 是六方纤锌矿结构,属于  $P63mc$  空

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:30847116, 50572021)、河北省自然科学基金光电材料基地专项项目(批准号:D8B007)和河北大学自然科学基金(批准号:y2006080)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jguan@hbu.edu.cn

间群,对称性为  $C6V-4$ ,晶格常数  $a = b = 0.3249$  nm,  $c = 0.5206$  nm,  $c/a = 1.602$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,内坐标  $u = 0.345$ . Zn 原子位于 4 个相邻 O 原子形成的四面体间隙中,形成一个  $ZnO_4$  四面体,O 原子的排列情况与 Zn 原子相似. 本文计算是在 ZnO 原胞的基础上,在  $a$ ,  $b$  和  $c$  基矢方向上分别扩展一个单位得到  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞,共含 16 个 ZnO. 本文对 ZnO 掺杂使用的是原子替代法,对于单掺杂的 ZnO 超晶胞模型,分别用 Al 原子和 Ni 原子来替代一个 Zn 原子,在图 1 中的  $X$  处,形成掺杂浓度为 6.25% 的掺杂 ZnO. 对于 (Al, Ni)-ZnO,考虑到 Ni 和 Al 之间可能存在着相互作用,为使它们之间的作用力降为最低,因此在  $X$ ,  $Y$  处分别用一个 Ni 原子和一个 Al 原子同时替代一个 Zn 原子,形成掺杂浓度为 12.5% 的掺杂 ZnO,如图 1 所示.

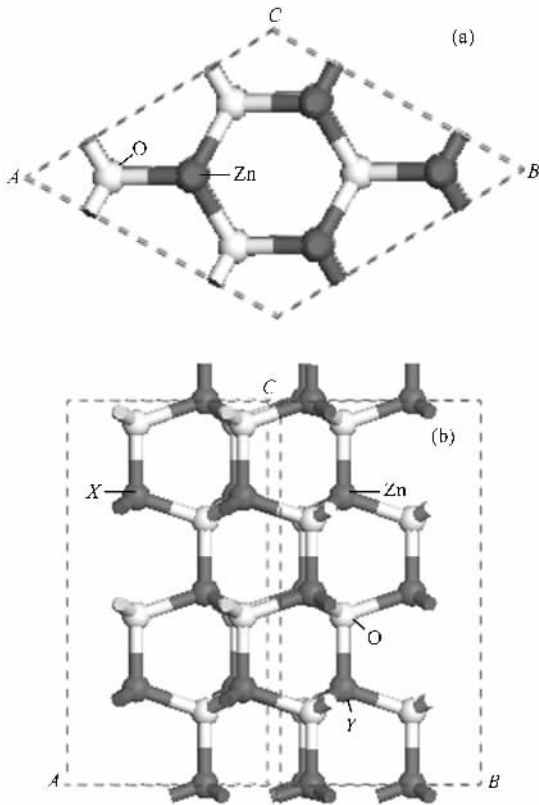


图 1 ZnO 的超晶胞结构 (a) ZnO 超晶胞结构俯视图, (b) ZnO 超晶胞结构侧视图, 杂质原子 Al, Ni 分别替代  $X$ ,  $Y$  处的 Zn 原子

## 2.2. 计算方法

本文的计算都是应用 Material Studio 4.2 软件包中的 Castep (Cambridge Serial Total Energy Package)<sup>[21]</sup> 总能计算程序完成的. Castep 是利用第一性原理,以密度泛函理论和分子动力学理论为基础的软件

包,适用于计算具有周期性结构的材料. 计算中采用周期性边界条件,用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE<sup>[22]</sup> 来处理电子间的交换关联能. 在计算时,我们先对所建立的模型进行几何优化,使其得到最优的几何结构后再进行单点能和性质的计算. 本文选择的赝势为超软赝势 (USP)<sup>[23]</sup>,其参数设置为:自洽收敛能的精度平均每个原子为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV,最大位移为 0.0001 nm,截断能为 340.0 eV,在倒格子空间  $K$  点的取值为  $4 \times 4 \times 2$ ,晶体内部应力收敛标准为 0.05 GPa,原子间的相互作用力收敛标准为 0.3 eV/nm.

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. 掺杂前后 ZnO 的晶体结构特征

为了比较掺杂前后 ZnO 的晶格常数及其 Zn—O 键长的变化,我们首先对 ZnO 原胞和  $2 \times 2 \times 2$  纯 ZnO 超晶胞进行了结构优化,再分别对 Al-ZnO, Ni-ZnO 和 (Al, Ni)-ZnO 的超晶胞进行结构优化,按照能量与体积关系的最小化原理得到的结构参数数值如表 1 和表 2 所列.

从表 1 的 ZnO 原胞数值可以看出,晶格常数和 Zn—O 键长优化后的结果都要比优化前大一些,但最大的相对变化也仅有 2.1%. 这与本文计算中的交换关联能使用 GGA 有关. 一般情况,采用 GGA 计算得到的晶格常数和分子键长均稍有增加. ZnO 原胞晶格常数  $a$  和  $c$  的实验值分别是 0.32495 和 0.52069 nm<sup>[24]</sup>. 这和本文对 ZnO 原胞优化后的结果非常接近,其相对变化分别为 1.37% 和 2.09%. 从表 1 还可以看出,优化前后的 ZnO 原胞和 ZnO ( $2 \times 2 \times 2$ ) 超晶胞的晶格常数的比例关系不变,这与  $2 \times 2 \times 2$  的 ZnO 超晶胞是在原胞的  $a$ ,  $b$  和  $c$  基矢方向上分别扩展了一个单位相符合. 杂质的掺入使用的是原子替代法,因此从表 2 可以看出在结构优化前 Al—O 键和 Ni—O 键的键长与未优化的 Zn—O 键长一样,而在优化后 Al—O 键长比优化前短, Ni—O 键长比优化前长,并且 Al—O 键的键长比 Zn—O 键和 Ni—O 键的键长都短,这是因为  $Al^{3+}$  的半径 (0.051 nm) 比  $Zn^{2+}$  的半径 (0.072 nm) 和  $Ni^{2+}$  的半径 (0.069 nm) 要小得多. 但是我们发现其晶格常数  $c$  在优化完后, Al-ZnO, Ni-ZnO 以及 (Al, Ni)-ZnO 都要比纯 ZnO 的  $c$  值大. 共掺情况下, Al 和 Ni 杂质原子之间有相互作用,因此晶格常数的变化较为明显. 一

一般而言,半径小的离子取代半径大的离子后,掺杂晶体的晶格常数要小一些,而现在晶格常数  $c$  的变化却恰恰相反. 这一计算结果与文献 [25, 26] 的实验结果和理论结果相一致.

表 1 结构优化前后 ZnO 原胞 (ZnO) 的晶格常数及键长

|                         | ZnO 原胞 | ZnO (2×2×2) |
|-------------------------|--------|-------------|
| $a/\text{Å}$            | 3.249  | 6.498       |
| $a^1/\text{Å}$          | 3.294  | 6.600       |
| $c/\text{Å}$            | 5.205  | 10.411      |
| $c^1/\text{Å}$          | 5.316  | 10.632      |
| Zn—O 键长/Å               | 1.973  | 1.973       |
| Zn—O <sup>1</sup> 键长/Å  | 2.010  | 2.013       |
| Zn—O* 键长/Å              | 1.992  | 1.992       |
| Zn—O* <sup>1</sup> 键长/Å | 2.009  | 2.010       |

表 2 结构优化前后 Al-ZnO, Ni-ZnO 和 (Al, Ni)-ZnO 的晶格常数及键长

|                        | Al-ZnO | Ni-ZnO | (Al, Ni)-ZnO               |
|------------------------|--------|--------|----------------------------|
| $a/\text{Å}$           | 6.498  | 6.498  | 6.498                      |
| $a^1/\text{Å}$         | 6.590  | 6.591  | 6.567                      |
| $c/\text{Å}$           | 10.411 | 10.411 | 10.411                     |
| $c^1/\text{Å}$         | 10.649 | 10.641 | 10.695                     |
| X—O 键长/Å               | 1.973  | 1.973  | 1.973                      |
| X—O <sup>1</sup> 键长/Å  | 1.826  | 1.993  | 1.831(Al—O)<br>1.965(Ni—O) |
| X—O* 键长/Å              | 1.992  | 1.992  | 1.992                      |
| X—O* <sup>1</sup> 键长/Å | 1.812  | 2.014  | 1.811(Al—O)<br>2.583(Ni—O) |

表 1、2 中的上角标 \* 表示在  $c$  轴方向上, 1 表示结构优化后. X 分别代表掺杂原子 Al, Ni.

### 3.2. 掺杂前后 ZnO 的能带结构和态密度分析

图 2 和图 3 分别为 ZnO 掺杂前后的能带结构和总态密度. 从图 2(a) 中 ZnO 的能带图可以看出, ZnO 为直接带隙半导体, 其带隙宽度为 0.72 eV. 这一计算结果与 Osuch 等<sup>[24]</sup>得到的计算结果(0.75 eV)非常接近, 但是与 ZnO 的带隙 3.37 eV 仍相差甚远, 这主要是因为密度泛函理论在计算带隙时都存在着普遍偏低的现象. 对于 ZnO 晶体而言, 因为在计算中高估了 Zn 3d 态的能量, 造成 Zn 3d 态与 O 2p 态相互作用增大, 结果使价带带宽增大, 从而使带隙偏低<sup>[16]</sup>. 从图 2(a)、图 3(a) 和 (b) 可以看出其价带主要由以下三部分组成:  $-4 \sim 0$  eV 的上价带, 这一部分主要由 O 2p 态形成的. 在  $-5.8 \sim -4$  eV 范围内

的能带, 这一部分主要由 Zn 3d 态形成. 在 ZnO 的态密度图中我们还发现在最下方有一部分孤立的能带 ( $-17.7 \sim -16.9$  eV), 主要是由 O 2s 态形成, 这一部分的能带与上面的两个价带并没有多大的相互作用与联系. 对于导带部分, 主要由 Zn 4s 态和 Zn 3p 态贡献. 这与图 3 中的 ZnO 总态密度符合很好. 从图 2(b) 可以看出, 掺杂后 ZnO 的费米能级向上移动并进入导带内, 很显然这是由于 Al 的掺入后电子数增多所引起. 从图 2(c) 可以看见, 在导带底附近有杂质能级出现, 这些杂质能级是由于 Ni 的掺入后 Ni 3d 态和 O 2p 态相互作用形成, 从其内插图可以清楚地看出由 Ni 的掺入带来的 4 条杂质能带, 并且发现 Ni-ZnO 的费米能级和纯 ZnO 相比上移并进入含杂质能级的扩展导带内. 这与图 2(c) 相应能量处的总态密度对应很好. 图 2(d) (Al, Ni)-ZnO 能带结构与图 2(c) 极为相似, 仍存在 4 条杂质能带, 但是从内插图可以发现存在着微小差异, 图 2(d) 中的费米能级并没有和杂质能带相交, 并且与图 2(c) 相比, 其杂质能级起伏较大, 其中一条能级跨度为 0.67 eV 左右. 从图 2(e)–(f) 可以看出, Al-ZnO, Ni-ZnO 和 (Al, Ni)-ZnO 的导带部分除了原来的 Zn 4s 态和 Zn 3p 态外, 分别还有 Al 3p 态和 Ni 3d 态的贡献. 从图 2(e)–(f) 还可以看出 Al-ZnO 的 Al 3p 态和 Ni-ZnO 的 Ni 3d 态与 (Al, Ni)-ZnO 的 Al 3p 态, Ni 3d 态之间存在微小的差异. (Al, Ni)-ZnO 中的 Al 3p 态在费米能级以上部分略有变小. 在费米能级附近, Ni 3d 态由 Ni-ZnO 中的两个峰变为一个峰, 并且在  $-3.4$  eV 处的峰值变小, 费米能级处的峰值变大, 电子有向高能方向移动的趋势. 这显然是由于 Ni 和 Al 共掺时杂质原子之间的相互作用所引起的.

### 3.3. 掺杂前后 ZnO 的光学性质分析

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)$  来描述, 其中  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\epsilon_2 = 2nk$ . 而介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到, 介电函数实部  $\epsilon_1(\omega)$  则可以利用 Kramers-Kronig 色散关系求出. 这样吸收系数  $K(\omega)$ , 反射率  $R(\omega)$  和能量损失谱  $L(\omega)$  就可以用  $\epsilon_1(\omega)$  和  $\epsilon_2(\omega)$  推导得出. 下面是与本文计算有关的部分:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\nu, \kappa} \int_{\text{BZ}} d^3 k \frac{2}{2\pi} |\mathbf{e} \cdot M_{\nu\kappa}(K)|^2$$

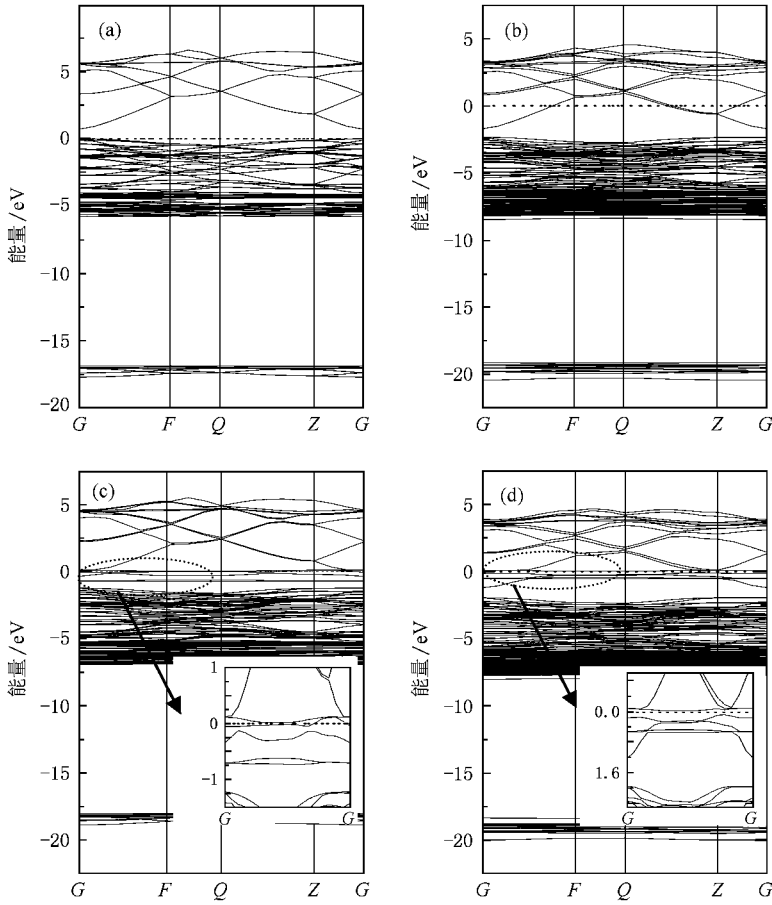


图 2 纯 ZnO 和掺杂 ZnO 的能带结构 ( a ) ZnO ( b ) Al-ZnO ( c ) Ni-ZnO ( d ) ( Al , Ni )-ZnO 虚线代表费米能级 ( c ) 和 ( d ) 中的内插图分别为 Ni-ZnO 和 ( Al , Ni )-ZnO 能带结构 - 1.5—1.0 eV 和 - 2.5—1.0 eV 部分的放大

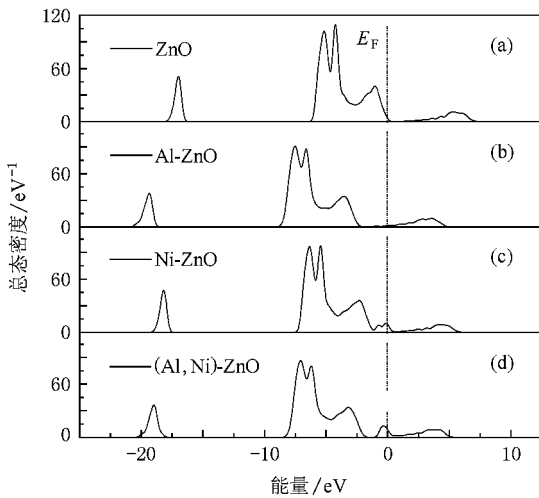


图 3 ZnO 和掺杂 ZnO 的总态密度 ( a ) ZnO ( b ) Al-ZnO ( c ) Ni-ZnO ( d ) ( Al , Ni )-ZnO

$$\times \delta [ E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega ] , \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int d^3 k \frac{2}{2\pi} \\ \times \frac{| \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{K}) |^2}{[ E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) ]} \\ \times \frac{\hbar^3}{[ E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar^2 \omega^2 ]} , \quad (2) \end{aligned}$$

$$K(\omega) = \sqrt{2\omega} [ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) ]^{1/2} , \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 , \quad (4)$$

$$I(\omega) = \epsilon_2(\omega) [ \epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) ] , \quad (5)$$

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 ,  $\hbar$  为狄拉克常量 ,  $\mathbf{K}$  为倒格矢 ,  $\omega$  为角频率 ,  $| \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{K}) |^2$  为动量跃迁矩阵元 ,  $E_c(\mathbf{K})$  和  $E_v(\mathbf{K})$  分别为导带和价带上的本征能级 .

图 5 是纯 ZnO , Al-ZnO , Ni-ZnO 和 ( Al , Ni )-ZnO

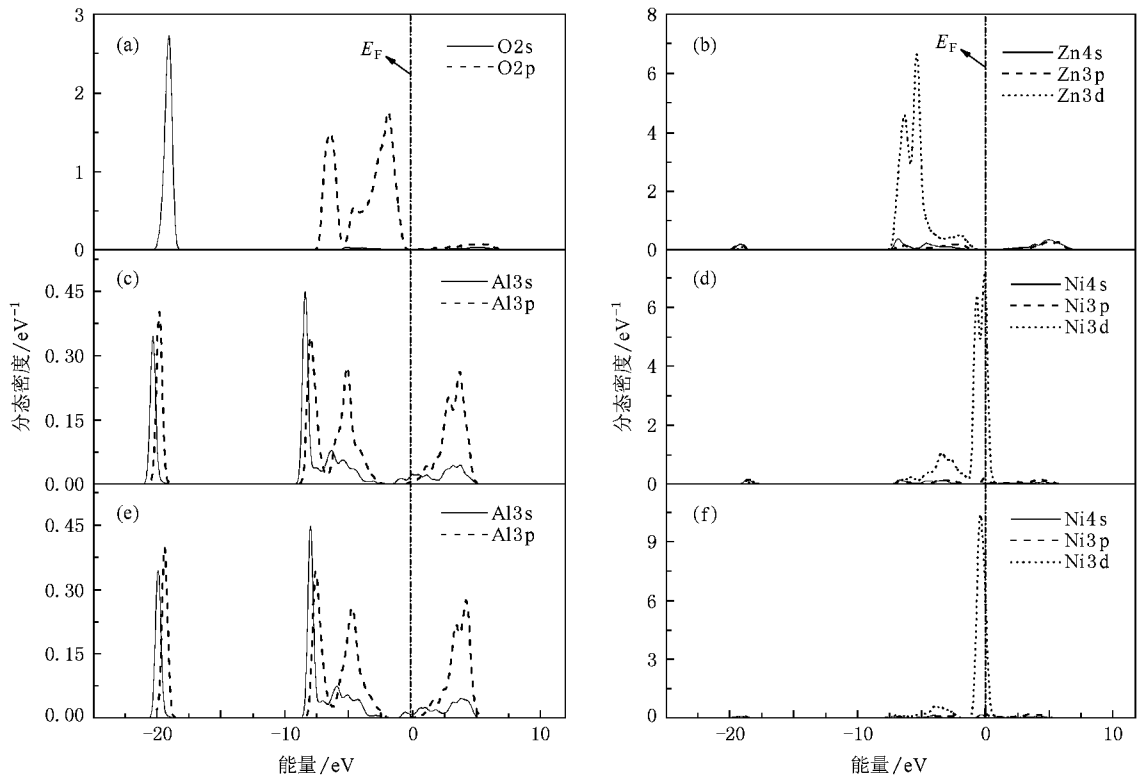


图4 ZnO和掺杂ZnO的分态密度 (a) ZnO中的O (b) ZnO中的Zn (c) Al-ZnO中的Al (d) Ni-ZnO中的Ni (e) (Al, Ni)-ZnO中的Al (f) (Al, Ni)-ZnO中的Ni

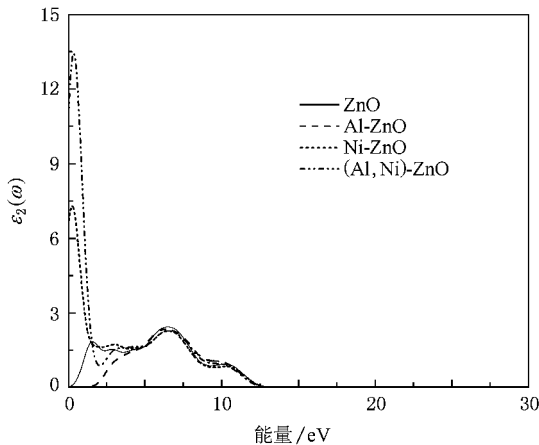


图5 纯ZnO和掺杂ZnO介电函数的虚部

的介电函数虚部  $\epsilon_2$ . 在纯 ZnO 中, 有三个主要峰, 分别出现在 1.59、6.49 和 10.25 eV 处. 1.59 eV 处的峰主要由价带最高处 (O 2p 态) 和导带最低处 (Zn 4s 态) 之间的光学跃迁引起. 6.49 eV 处的峰是由 Zn 3d 态和 O 2p 态之间的光学跃迁导致. 10.25 eV 处的峰比较弱, 这个峰是由 Zn 3d 态和 O 2s 态之间的光学跃迁所致. 这与他人的计算结果<sup>[27, 28]</sup>很接近.

另外, 从图 5 可以发现在 2.86 eV 处还存在一个峰, 这个峰同样是由 O 2p 态和 Zn 4s 态之间的跃迁引起, 即价带 (大约在 -2.14 eV 处) 和导带底之间的跃迁. Al-ZnO 的  $\epsilon_2$  在 0—1.4 eV 之间的值极小, 接近于零. 1.59 和 2.86 eV 处的峰消失, 这主要是因为未掺杂时 1.59 eV 处的峰由 -0.96 eV 处的上价带和导带之间的电子跃迁形成, 而掺入 Al 后费米能级进入导带, 从而使 -0.96 eV 处不存在电子态, 因此此处的电子跃迁也就不存在了. 2.86 eV 处的峰消失也是由此产生的. 另外, 10.25 eV 处峰值变弱, 且 10.25 eV 处的峰有向低能方向移动的趋势. 6.45 eV 处的峰值和纯 ZnO 极为接近. Ni-ZnO 的  $\epsilon_2$  曲线与 Al-ZnO 相比存在较大的差异, 在 0—1.4 eV 范围内的  $\epsilon_2$  值较大, 并且在 0.26 eV 处出现了第一个峰, 这是由于 Ni 的大部分 3d 电子位于费米能级附近且价带电子明显向低能方向移动, 而 0.26 eV 处的峰正是由 Ni 的 3d 轨道电子之间的跃迁产生. 同样, Ni-ZnO 在 1.59 eV 处的峰也已消失, 这和掺 Al 的情形一样. 其余三个峰和纯 ZnO 的峰位置基本一样, 分别在 2.96、6.48 和 10.25 eV 处. (Al, Ni)-ZnO 的介电函数虚部曲线在低能范围内 (0—5 eV) 和

ZnO 存在较大差异. 同样由于 Al 的掺入, 1.59 eV 处的峰消失, 0.36 eV 处出现一个强峰, 这不仅是 Ni 3d 态之间的跃迁产生, 还有 Al 原子和 Ni 原子之间的相互作用从而使其峰值变大, 并且和 Ni-ZnO 相比有蓝移趋势. 2.86 eV 处的峰也有所削弱, 变得不是很明显. 在 5—12.5 eV 和 ZnO 的情形基本一样, 这主要是 Zn 和 O 之间的光学跃迁, 其中 6.49 eV 处的峰是价带之间的跃迁, 10.25 eV 处的峰是 O 的孤立态 2s 和 Zn 3d 态之间的跃迁. 这一点也可以从图 3 总态密度清楚地看出 (Al, Ni)-ZnO 的总态密度相对 ZnO 虽在总体上有一定的移动, 但两处光学跃迁能级的相对位置并没有发生明显变化.

图 6 为掺杂前后 ZnO 的吸收谱、反射谱、消光系数谱和能量损失谱. 这部分的计算使用了剪刀差法以使其与实验值相接近, 这是一个已经被验证的方法<sup>[29]</sup>. 其中图 (a) 为光学吸收谱, 纯 ZnO 的吸收边为 3.1 eV, 即 400 nm, 这和实验值 380 nm (对应带隙约 3.3 eV<sup>[15]</sup>) 较为符合. 从图 (a) 可以看出, 纯 ZnO 吸收谱有三个主要的峰, 分别位于 4.47, 10.24 和 13.52 eV 处. Al-ZnO 的吸收限向着短波方向移动, 本文计算的吸收边为 3.9 eV (319 nm), 这与实验值符合很好 (345 nm 左右)<sup>[9]</sup>. 并且 4.47 eV 处的峰消失了, 这也与费米能级的上移进入导带有关. 而 Ni-ZnO 的吸收边缘恰恰和 Al-ZnO 的吸收边缘相反, 朝着长波方向移动. 同样 4.47 eV 处的峰也消失了. 从图 (a) 还可以看出, Ni-ZnO 吸收跨度要比纯 ZnO 和 Al-ZnO 大得多, 并且在 3.31 eV 处出现一个较强的峰. 这是因为在 ZnO 晶体中掺入过渡金属离子会出现 d-d 轨道跃迁, 从而导致新的吸收峰. (Al, Ni)-ZnO 的吸收谱和 Al-ZnO, Ni-ZnO 的吸收谱相比可以看出, 在 (Al, Ni)-ZnO 的吸收性质中 Ni 占主导地位, 吸收边并没有因为 Al 的掺入向高能方向移动, Al 的掺入只使得吸收峰的峰值有所变大, 并使得 Ni-ZnO 在 3.31 和 10.13 eV 处的吸收峰发生蓝移, 这是一个值得关注的问题. 这种蓝移趋势的出现, 初步认为是由于 Al 的掺入加宽了 Ni-ZnO 的 d-d 轨道以及价带和导带之间的跃迁能级引起. (Al, Ni)-ZnO 的三个主要的吸收峰分别出现在 3.56, 10.53 和 13.40 eV 处. 另外, 从图 (a) 和 (b) 中吸收系数和反射率掺杂前后的变化可以清楚地看到, 在可见光区, Al-ZnO 的吸收系数和反射率都非常低, 这实际上表明了其在可见光区的高透过率. 而 Ni-ZnO 和 (Al, Ni)-ZnO 则与之相反, 在可见光区的吸收系数和反

射率都相对较高, 并且 (Al, Ni)-ZnO 在紫外光区的反射率也明显地高于单原子掺杂的情况.

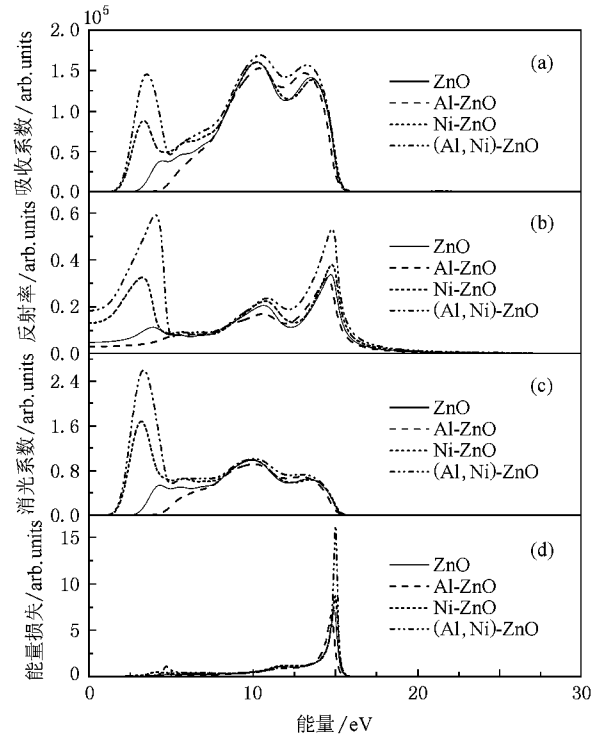


图 6 纯 ZnO 和掺杂后 ZnO 的光学吸收谱、反射谱、消光系数谱和能量损失谱 (a) 吸收谱 (b) 反射谱 (c) 消光系数谱 (d) 能量损失谱

从图 (b) 和 (c) 可以看出, 纯 ZnO, Ni-ZnO 和 (Al, Ni)-ZnO 的反射率与消光系数都有三个明显的峰, Al-ZnO 只有两个明显的峰, 并且这两个峰和纯 ZnO, Ni-ZnO 的位置基本相同, 因为这两个峰主要是由 Zn 和 O 相互作用引起, Al 和 Ni 的掺入对此影响不大, 这与以上分析符合得很好. 反射谱中纯 ZnO 的三个峰分别在 3.90, 10.64 和 14.73 eV 处, 这和实验值 3.30, 11.0 和 13.80 eV<sup>[30]</sup> 非常接近. Ni-ZnO 由于 d-d 轨道的跃迁使得反射谱和消光系数谱分别在 3.26 和 3.18 eV 处出现新的反射峰和消光系数峰. 而 (Al, Ni)-ZnO 由于 Ni 和 Al 之间存在着微弱的相互作用, 从而影响整个晶胞的电子态密度分布, 使得 (Al, Ni)-ZnO 的峰略有不同, 反射峰分别位于 4.11, 10.98 和 14.97 eV 处, 消光系数的峰值分别出现在 3.37, 10.19 和 13.10 eV 处. 能量损失是描述电子在通过均匀的电介质时能量的损失情况的物理量, 而能量损失峰则描绘等离子体的共振频率<sup>[27]</sup>. 从图 6 (d) 可以看出, 纯 ZnO 和掺杂 ZnO 主要的能量损失峰都在 14.99 eV 附近, 这和纯 ZnO 的实验值

18.8 eV<sup>[9]</sup>比较接近,并且还可以看出能量损失峰与反射谱的急剧下降相对应.图 (b)(c)和(d)有一个共同的特点,就是在有峰的位置,都是(Al,Ni)-ZnO的峰值最大,Al-ZnO的峰值最小.

## 4. 结 论

本文采用密度泛函理论的 USP 计算方法,研究了纤锌矿 ZnO 及 Al-ZnO,Ni-ZnO (Al,Ni)-ZnO 的能带结构、电子态密度分布和光学性质.本文计算的 ZnO 直接能隙为 0.72 eV.在掺杂后的 ZnO 能带结构中,费米面上移并进入导带,并且 Ni-ZnO 和(Al,Ni)-ZnO 的能带结构在导带底附近出现了 4 条杂质带,这是由 Ni 的 3d 态和 O 的 2p 态形成的.在光学性质上,纯 ZnO 和掺杂后 ZnO 的光学性质在低能区有较大的差异,特别是两原子共掺的(Al,Ni)-ZnO 与 Al-ZnO,Ni-ZnO 相比在低能区也有明显的不同.介

电函数虚部的结果显示,虽然 Al-ZnO,Ni-ZnO 和 (Al,Ni)-ZnO 在 1.59 eV 处的峰都消失了,但 Ni-ZnO 中由于含有 Ni 原子,而 Ni 的 3d 轨道电子之间存在着跃迁,这使得 Ni-ZnO 在 0.26 eV 处又出现了一个较强的峰.(Al,Ni)-ZnO 由于 Ni,Al 的掺入,不仅 Ni 的 3d 轨道电子之间存在着跃迁,还有 Ni,Al 之间的相互作用,使(Al,Ni)-ZnO 在 0.36 eV 处出现一个强峰. Al-ZnO 在可见光区的吸收系数和反射率都非常低,这表明其在可见光区有高透过率. Ni-ZnO (Al,Ni)-ZnO 与之相反,可见光区的吸收系数和反射率都相对较高,并且(Al,Ni)-ZnO 在紫外光区的反射率也明显高于单原子掺杂的情况.另外,Al-ZnO 的吸收边缘有蓝移的趋势,而 Ni-ZnO (Al,Ni)-ZnO 的吸收边缘却是红移.并且 Ni-ZnO 和(Al,Ni)-ZnO 吸收跨度明显要比 Al-ZnO 的吸收跨度大,而且 Ni-ZnO和(Al,Ni)-ZnO 在低能范围内都有新的吸收峰出现.

- [ 1 ] Fan X F , Zhu Z X , Soon O Y , Lu Y M , Shen Z X , Kuo J L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 121121
- [ 2 ] Tang Z K , Wong G K L , Yu P , Kawasaki M , Ohtomo A , Koinuma H , Segawa Y 1988 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [ 3 ] Bär M , Reichardt J , Grimm A , Kötschau I , Lauer mann I , Rahne K , Sokoll S , Lux-Steiner M C , Fischer C H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 053702
- [ 4 ] Kun C , Han F G , Zhang Y , Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **24** 61 ( in Chinese ) [ 陈 琨、范广涵、张 勇、丁少锋 2008 物理化学学报 **24** 61 ]
- [ 5 ] He H B , Fan Z X 1998 *J. Acta Opt. Sin.* **18** 1676 ( in Chinese ) [ 贺洪波、范正修 1998 光学学报 **18** 1676 ]
- [ 6 ] Peng X P , Yang Y H , Song C A , Wang Y Y 2004 *J. Acta Opt. Sin.* **24** 1459 ( in Chinese ) [ 朋兴平、杨映虎、宋长安、王印月 2004 光学学报 **24** 1459 ]
- [ 7 ] Zhou X , Wang S Q , Lian G J , Xiong G C 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [ 8 ] Wang Z J , Song L J , Li S C , Lu Y M , Tian Y X , Liu J Y , Lu Y M 2006 *Chin. Phys.* **15** 2710
- [ 9 ] Lu J G , Fujita S , Kawaharamura T , Nishinaka H , Kamada Y , Ohshima T , Ye Z Z , Zeng Y J , Zhang Y Z , Zhu L P , He H P , Zhao B H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083705
- [ 10 ] Jiang X , Wong F L , Fung M K , Lee S T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1875
- [ 11 ] Wilhelmsen W , Hurlen T 1987 *Electrochim. Acta* **32** 95
- [ 12 ] Shikanai M , Sakairi M , Takahashi H , Seo M 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 2756
- [ 13 ] Ueda K , Tabata H , Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [ 14 ] Venkatesan M , Fitzgerald C B , Lumley J G , Coey J M D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 177206
- [ 15 ] Shen Y B , Zhou X , Xu M , Ding Y C , Duan M Y , Linghu R F , Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 ( in Chinese ) [ 沈益斌、周 勋、徐 明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440 ]
- [ 16 ] Chen K , Fan G H , Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 ( in Chinese ) [ 陈 琨、范广涵、章 勇 2008 物理学报 **57** 1054 ]
- [ 17 ] Malashevich A , Vanderbilt D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045106
- [ 18 ] Pei G Q , Xia C T , Wu B , Wang T , Zhang L L , Dong Y J , Xu J 2008 *Comput. Mater. Sci.* **43** 489
- [ 19 ] Wang Q , Sun Q , Jena P , Hu Z , Note R , Kawazoe Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 063116
- [ 20 ] Duan M Y , Xu M , Zhou H P , Chen Q Y , Hu Z G , Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 ( in Chinese ) [ 段满益、徐 明、周海平、陈青云、胡志刚、董成军 2008 物理学报 **57** 6520 ]
- [ 21 ] Segall M D , Lindan P J D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [ 22 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 23 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 24 ] Osuch K , Lombardi E B , Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075202
- [ 25 ] Li L , Chang R J , Fang L , Chen X M , Liu J 2008 *Vacuum* **45** 53 ( in Chinese ) [ 李 丽、常仁杰、方 亮、陈希明、刘 俊 2008 真空 **45** 53 ]
- [ 26 ] Zhao H F , Cao Q X , Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 ( in Chinese ) [ 赵慧芳、曹全喜、李建涛 2008 物理学报 **57** 5828 ]

- [ 27 ] Duan M Y , Xu M , Zhou H P , Shen Y B , Chen Q Y , Ding Y C ,  
Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 ( in Chinese ) [ 段满益、徐  
明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学  
报 **56** 5359 ]
- [ 28 ] Zhang X D , Guo M L , Li W X , Liu C L 2008 *J. Appl. Phys.* **103**  
063721
- [ 29 ] Li J B , Wei S H , Li S S , Xia J B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 081201
- [ 30 ] Hengehold R L , Almassy R J , Pedrotti F L 1970 *Phys. Rev. B* **1**  
4784

## First-principles study of the optical properties of ZnO doped with Al , Ni \*

Guan Li<sup>†</sup> Li Qiang Zhao Qing-Xun Guo Jian-Xin Zhou Yang

Jin Li-Tao Geng Bo Liu Bao-Ting

( *College of Physics Science and Technology , Hebei University , Baoding 071002 , China* )

( Received 15 November 2008 ; revised manuscript received 2 January 2009 )

### Abstract

The lattice structure , band structure , density of state and optical properties of pure ZnO , Al , Ni doped ZnO and Al-Ni codoped ZnO were calculated by first-principles method respectively . The results reveal that the imaginary part of the dielectric function of pure ZnO and Al-ZnO , Ni-ZnO , ( Al , Ni )-ZnO have an obvious difference in the low energy range , but are similar in the high energy range . As to the optical properties , the absorption coefficient and reflectivity of Al-ZnO are much smaller than Ni-ZnO , which means a higher transmissivity in the visible light range . Especially , compared with Al , Ni doped ZnO , ( Al , Ni )-ZnO has a significant change in the optical properties .

**Keywords :** ZnO , doping , first principles , optical properties

**PACC :** 7115A , 7115M , 7840G , 7865K

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10847116 , 50572021 ) , the Natural Science Foundation for Photoelectric Material Base of Hebei Province , China ( Grant No. 08B007 ) , the Natural Science Foundation of the Hebei University , China ( Grant No. y2006080 ) .

<sup>†</sup> E-mail : lguan@hbu.edu.cn