

# 不同价态稀土元素 Yb 掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质\*

刘玮洁<sup>1)†</sup> 孙正昊<sup>1)</sup> 黄宇欣<sup>1)</sup> 冷静<sup>1)</sup> 崔海宁<sup>2)</sup>

1) (长春工业大学基础科学学院, 长春 130012)

2) (吉林大学, 长春 130012)

(2012年11月5日收到; 2013年3月5日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用第一性原理平面波超软赝势法, 对六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体和 Yb<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 分别掺杂 ZnO 晶体进行几何优化, 并在此基础上计算得到了未掺杂 ZnO 晶体及不同价态 Yb 元素掺杂 ZnO 体系的空间结构、能带、电子态密度及光学性质. 结果表明: 掺杂后体系形成能减少, 稳定性增加, 并引入了 Yb-4f 杂质能级. 掺杂不同价态的 Yb 元素对能带结构产生了不同的影响, 并且都使体系的光学性质发生了明显变化. 与纯 ZnO 相比, Yb<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 分别掺杂 ZnO 体系的介电函数虚部在 0.46 eV 处均出现新峰, 静态介电函数明显增大, 吸收带边均红移, 并在 0.91 eV 处出现较强吸收峰, 对产生这一现象的原因给出了定性的讨论.

**关键词:** 掺杂, ZnO, 不同价态, 第一性原理

**PACS:** 71.15.-m, 71.55.Gs, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.127101

## 1 引言

近年来 ZnO 半导体材料受到了人们的广泛关注. ZnO 是一种直接带隙半导体光电材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 自由基子结合能高达 60 meV, 更易实现高效率的激光发射. 此外 ZnO 具有低介电常数、大光电耦合率、高的化学稳定性以及优良的压电光电特性, 使 ZnO 成为一种比 GaN 等更具发展潜力的短波长发光材料, 在太阳能电池、气体传感器、紫外及蓝光半导体发光器件以及透明导电薄膜等方面具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 研究表明, 掺入适量的某种元素可以获得性质更好的 ZnO 材料. 例如掺杂 Mg, Cd, In 可以调节 ZnO 的禁带宽度<sup>[4-7]</sup>; ZnO 中添加如 Al 等 III A 族元素杂质能显著降低 ZnO 的电阻系数, 改善其导电性能<sup>[8-11]</sup>; ZnO 中掺入过渡金属原子能形成稀磁半导体材料, 通过改变磁性离子掺杂浓度和载流子浓度就可以

控制其光、电、磁性质<sup>[12-14]</sup>.

稀土元素具有独特的电子结构, 它们的 4f 壳层深藏在 5s, 5p 轨道的里面, 电子外壳层对 4f 电子起到屏蔽作用, 使它较少受到外场的影响. 稀土元素具有丰富的分离能级和长寿命的激发态, 因此稀土离子可以产生多种跃迁发射和吸收, 可以组成各种光谱的发光材料<sup>[15-17]</sup>. 目前稀土掺杂 ZnO 已有大量研究, 由于 ZnO 是宽禁带半导体材料, 并且成本低, 制备工艺简单, 因此稀土掺杂 ZnO 在制备光电器件方面具有广阔的应用前景<sup>[18-20]</sup>.

至今为止, 人们已经研究了 ZnO:Eu, ZnO:Tm 等材料的制备及发光机理<sup>[21-24]</sup>. 但是据我们所知, 关于 ZnO 掺杂稀土 Yb 的电子结构及光学性质的研究较少. 众所周知, 稀土元素 Yb 的正常价态是正三价 (4f<sup>13</sup>), 但一定条件下 Yb 还具有稳定的异常价态 Yb<sup>2+</sup> (4f<sup>14</sup>). Yb<sup>2+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 性质有很大不同, Yb<sup>2+</sup> ( $S = L = J = 0$ ) 磁矩为 0, 而 Yb<sup>3+</sup> ( $S = 1/2$ ,  $L = 3$ ,  $J = 7/2, 5/2$ ) 具有磁性. 本文采用第一性原

\* 国家自然科学基金委员会与中国民航局联合资助项目 (批准号: 61179055)、高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20100061110006)、吉林省教育厅“十一五”科学技术研究项目 (批准号: 吉教科合字 [2009] 第 130 号) 和吉林省科技发展计划 (批准号: 201101092) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liuweijie@mail.ccit.edu.cn

理方法对  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  分别掺杂  $\text{ZnO}$  的电子结构及光学性质进行了理论计算, 并对其微观机理进行了细致的比较和分析, 发现固体中稀土离子价态改变可使材料光电性质产生相当显著的变化, 有可能导致一些新的功能材料或结构材料出现. 因此, 此项工作对于开展价态及其相关研究, 以及对材料的预测、设计、合成具有指导意义.

## 2 模型构建和计算方法

### 2.1 模型构建

理想  $\text{ZnO}$  是六方纤锌矿结构, 属于  $P63_{mc}$  空间群, 对称性为  $C_{6v}^4$ , 其晶胞由氧原子的六角密堆积和锌原子的六角密堆积反向套构而成. 晶格常数  $a = b = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5206 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , 其中  $c/a$  为 1.602. 沿  $c$  轴方向的  $\text{Zn}-\text{O}$  键长为  $0.1992 \text{ nm}$ , 其他方向为  $0.1973 \text{ nm}$ .  $\text{O}$  原子位于 4 个相邻  $\text{Zn}$  原子形成的四面体空隙中, 即形成  $\text{O}-\text{Zn}_4$  四面体,  $\text{Zn}$  原子的排列结构和  $\text{O}$  原子相似. 本文中  $\text{ZnO}$  晶体的超晶胞由 32 个原子组成, 是在  $\text{ZnO}$  原胞基矢方向扩展两个单位得到的  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞模型. 稀土元素 ( $\text{Yb}$ ) 掺杂就是在原始超晶胞中用一个  $\text{Yb}$  原子替代一个  $\text{Zn}$  原子,  $\text{Yb}$  元素的价态分别被设置为 +2, +3 价进行理论计算. 掺杂浓度为 6.25%, 结构如图 1 所示.

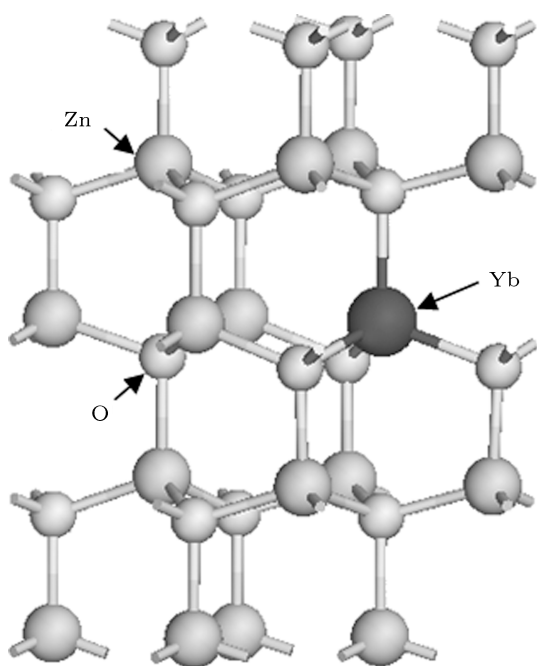


图 1 稀土 Yb 掺杂  $\text{ZnO}$  超晶胞结构

### 2.2 计算方法

本文中的计算工作由 Materials Studio 5.5 软件中的 CASTEP 软件包完成, CASTEP 是一个基于密度泛函理论结合平面波赝势方法的从头算量子力学程序. 计算中采用超软势描述离子实与价电子之间相互作用, 电子之间交换关联能采用 GGA-PBE 方法, 平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  选取为  $700 \text{ eV}$ , 自洽收敛精度为  $5 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$ , 作用在每个原子上的力不大于  $0.01 \text{ eV/nm}$ , 晶体内应力不大于  $0.02 \text{ GPa}$ , 采用  $6 \times 6 \times 4$  的 Monkhorst-Pack 特殊  $k$  点对全 Brillouin 区求和, 快速傅里叶变换网格取  $(60 \times 60 \times 96)$ , 能量计算都在倒易空间中进行. 参加计算的价态电子为  $\text{O}-2s^2 2p^4$ ,  $\text{Zn}-3d^{10} 4s^2$ ,  $\text{Yb}-4f^{14} 6s^2$ .

## 3 结果与分析

### 3.1 几何结构优化结果

为了研究掺杂对  $\text{ZnO}$  电子结构及光学性质的影响, 首先对纯  $\text{ZnO}$  及  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  分别掺杂  $\text{ZnO}$  的晶胞进行几何结构优化, 得到不同体系下的晶体参数, 并与其他理论值进行比较, 结果列于表 1. 结果表明  $\text{ZnO}$  的晶格常数与其他计算的理论值符合得很好 [24].  $\text{Yb}$  替代  $\text{Zn}$  后由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子半径 ( $0.174 \text{ nm}$ ) 和  $\text{Yb}^{2+}$  ( $0.194 \text{ nm}$ ) 离子半径均比  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径 ( $0.074 \text{ nm}$ ) 大, 所以晶体的晶格常数增大, 键长变长, 体积变大, 与实验值相符合 [25,26].  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂  $\text{ZnO}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{ZnO}$  相比晶格常数没有明显变化.

表 1 几何优化后的晶胞参数

	ZnO	ZnO:Yb <sup>2+</sup>	ZnO:Yb <sup>3+</sup>
$a/\text{nm}$	0.3282	0.3312	0.3313
$c/\text{nm}$	0.5294	0.5337	0.5338
$V/\text{nm}^3$	0.0494	0.0507	0.0507
系统能量/eV	-34358.2939	-39045.0068	-39045.0196
掺杂形成能/eV		-2.3237	-2.3366

此外还分别计算了  $\text{Yb}^{2+}$  及  $\text{Yb}^{3+}$  分别替代  $\text{Zn}^{2+}$  的掺杂形成能, 计算方法 [24] 如下所示:

$$E_f(\text{Yb} \rightarrow \text{Zn}) = E(\text{Yb} \rightarrow \text{Zn}) - E(\text{ZnO}) + \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Yb}},$$

式中  $E(\text{ZnO})$ ,  $E(\text{Yb} \rightarrow \text{Zn})$  分别为未掺杂  $\text{ZnO}$  和  $\text{Yb}$  替代掺杂  $\text{ZnO}$  后体系的总能量.  $\mu_{\text{Zn}}$  和  $\mu_{\text{Yb}}$  分别

为 Zn, Yb 原子的化学势, 即计算体结构 Zn, Yb 中放入一个原子的能量. 掺入  $\text{Yb}^{2+}$  后体系的形成能为  $-2.3237 \text{ eV}$ , 掺入  $\text{Yb}^{3+}$  后形成能为  $-2.3366 \text{ eV}$ , 掺杂形成能越小, 形成的结构越稳定. 这表明  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  替代  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂后都能够形成稳定的结构, 其中  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 形成能更低, 结构更稳定.

### 3.2 能带结构分析

为了研究 Yb 的不同价态对掺杂 ZnO 的影响, 利用几何优化后的晶体结构计算了纯 ZnO 及  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 的能带结构, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 是纯 ZnO 的能带结构, 从图中可以看出纯 ZnO 是一种直接带隙半导体, 带隙值为  $0.746 \text{ eV}$ , 与文献 [6] 的理论计算结果 ( $0.74 \text{ eV}$ ) 一致, 均远低于实验值  $3.4 \text{ eV}$ , 这是因为广义梯度近似与局域密度近似在计算中往往过高估计相关能以及基态内聚能, 低估总交换能, 因此存在低估带隙的问题. 对 ZnO 晶体而言主要是计算中过高估计了 Zn 3d 的

能量, 造成 Zn 3d 与 O 2p 相互作用的增大, 结果使价带带宽增大, 带隙降低.

图 2(b) 是  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 的能带结构. 掺杂后依然表现为直接带隙, 并且能带结构变得更加紧密, 这表明  $\text{Yb}^{2+}$  的掺杂使不同原子之间的相互作用增强. 掺  $\text{Yb}^{2+}$  后禁带中引入杂质能级, 杂质能级位于费米能级以下. 在不考虑杂质能级的情况下,  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 的禁带宽度变宽, 由  $0.746 \text{ eV}$  变为  $1.757 \text{ eV}$ , 但是由于杂质能级位于导带以下, 与导带底之间的带隙宽度仅为  $0.013 \text{ eV}$ , 因此这些杂质能级对实现红外光响应具有重要意义.

$\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 的能带结构如图 2(c) 所示. 掺杂后体系具有明显的自旋极化现象, 费米能级进入导带, 说明导带底附近的量子态基本已被电子所占据, 表明  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 后改变了 ZnO 晶体的导电特性, 使其发生了半导体 - 金属性的转变, 导电性增强, 也表明  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 是一种施主掺杂, 因此  $\text{Yb}^{3+}$  是低阻 ZnO 合适的掺杂元素.

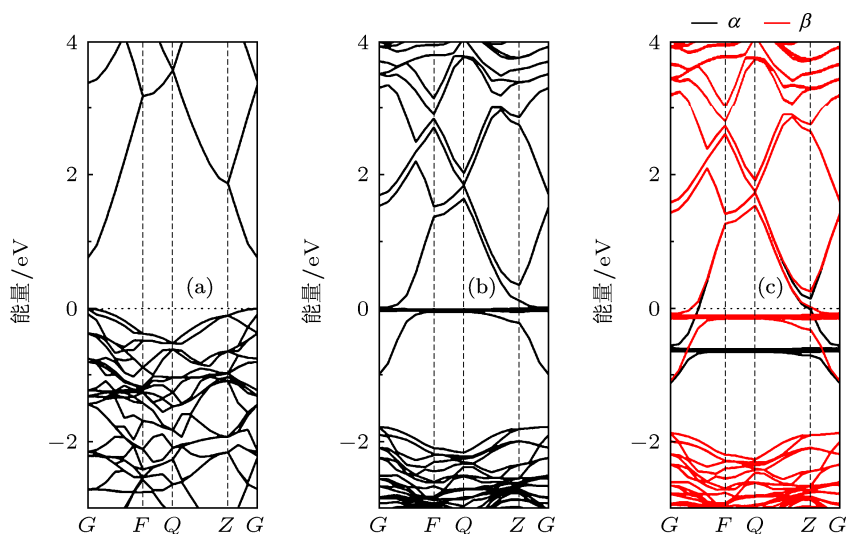


图 2 计算得到的能带结构 (a) 纯 ZnO; (b)  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO; (c)  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO

### 3.3 电子态密度分析

图 3 给出了纯 ZnO 及  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  分别掺杂 ZnO 的总态密度及分波态密度. 对于纯 ZnO, 上价带主要来自于 O-2p 态电子, 下价带主要来自于 Zn-3d 态电子, 导带部分主要由 Zn-4s, O-2p 态电子贡献. O-2p 态和 Zn-3d 态在  $-6 \sim 0 \text{ eV}$  之间有很强的相互作用, O-2s 态电子局域在  $-17 \text{ eV}$  附近, 与其他区域电子间的相互作用较弱. 图 3(b) 是  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 的态密度图, 与图 3(a) 比较可知, 掺杂后

的 ZnO 晶体导带和价带均向低能方向移动, 导致禁带宽度变宽, 杂质能级由 Yb-4f 电子构成, Yb-4f 电子位于导带底的费米能级附近形成强局域化分布, 由于 Yb-4f 电子局域性较强且与其他电子态相距较远, 故与其他电子间的相互作用较弱.  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 的态密度如图 3(c) 所示, 自旋向上和自旋向下的电子态密度发生劈裂, 具有不对称性, 表明存在磁有序. 自旋向上的 Yb-4f 轨道被电子完全填充, 自旋向下的 Yb-4f 轨道跨过费米能级被电子部分填充, 对 Yb-4f 的态密度进行积分计算可知自旋向上

的电子数多于自旋向下的电子数, 体系对外表现出净磁矩为  $0.32 \mu_B$ .

### 3.4 光学性质

电磁波在介质中传播, 当需要考虑吸收的影响时, 介电函数可由复数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  来描述, 其中  $\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2$ ,  $\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$ ,  $n(\omega)$  和  $k(\omega)$  分别表示折射率和消光系数;  $\epsilon_2(\omega)$  可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到; 而  $\epsilon_1(\omega)$  可以根据直接跃迁概率定义以及 Kramers-Kronig 色散关系求出, 所有其他光学性质如吸收系数  $\alpha(\omega)$ , 反射系数  $R(\omega)$  等均可由  $\epsilon_1(\omega)$  和  $\epsilon_2(\omega)$  推导出. 具体推导过程不再详细叙述, 只给出与本文计算有关的内容.

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= \frac{C}{\omega^2} \sum_{C,V} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{C,V}(K)|^2 \\ &\quad \times \delta(E_C^k - E_V^k - \hbar\omega) d^3k, \\ \epsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \\ n(\omega) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \\ k(\omega) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \\ \alpha(\omega) &= \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \\ R(\omega) &= \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \end{aligned}$$

其中下脚标 C 和 V 分别为导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢,  $|M_{C,V}(K)|^2$  为动量矩阵元,  $\omega$  为角频率, C 为常数,  $E_C^k$  和  $E_V^k$  为导带和价带的本征能级. 从介电函数虚部出发可以推导出所有其他的光学性质, 因此介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  可以展示出载流子在带间跃迁的微观物理过程, 并反映出材料的电子结构及它的光学性质. 从某种意义上来说, 介电函数虚部比宏观光学常数更能表征材料的物理性质.

我们分别计算了入射光沿 [100], [010], [001] 方向极化时 ZnO 及  $Yb^{2+}$ ,  $Yb^{3+}$  分别掺杂 ZnO 的介电函数. 计算结果表明, 沿 [100] 方向的介电函数与沿 [010] 方向的介电函数相同, 与沿 [001] 方向的介电函数不同, 这是由于晶体结构的对称性造成的, 说明纯 ZnO 及  $Yb^{2+}$ ,  $Yb^{3+}$  分别掺杂 ZnO 均为各向异性半导体材料. 下面重点讨论沿 [100] 方向的介电函数及吸收光谱.

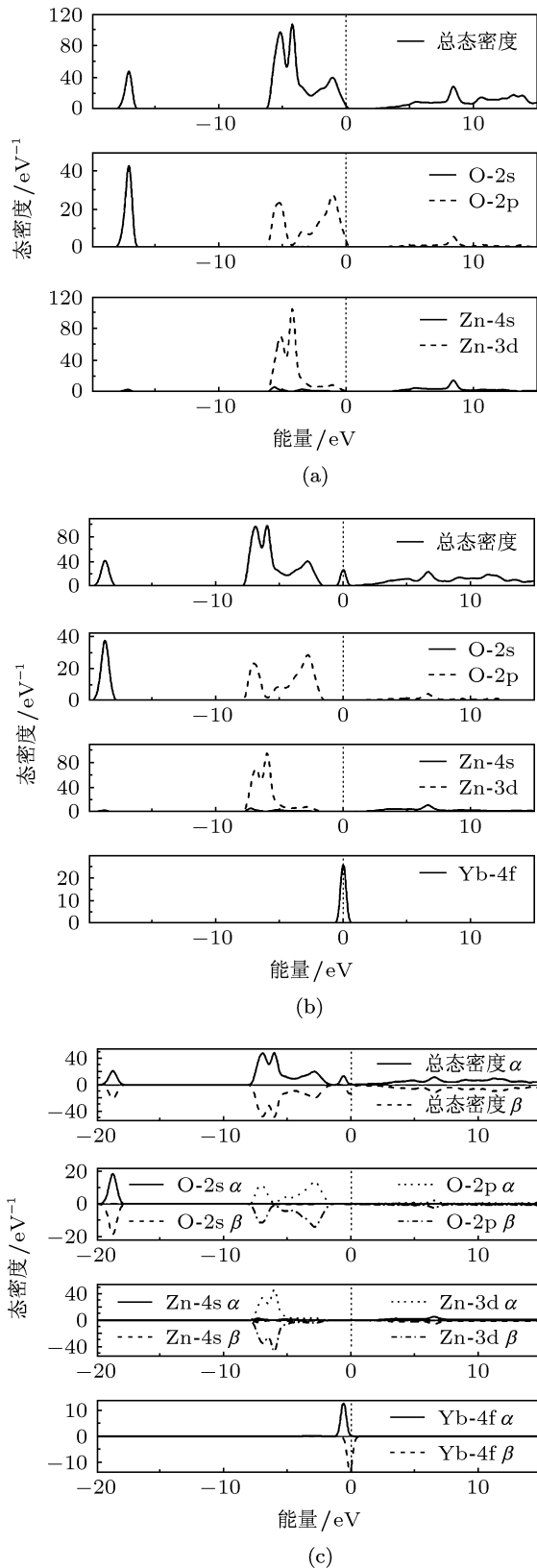


图3 (a) 纯 ZnO 的总态密度及分态密度; (b)  $Yb^{2+}$  掺杂 ZnO 的总态密度及分态密度; (c)  $Yb^{3+}$  掺杂 ZnO 的总态密度及分态密度

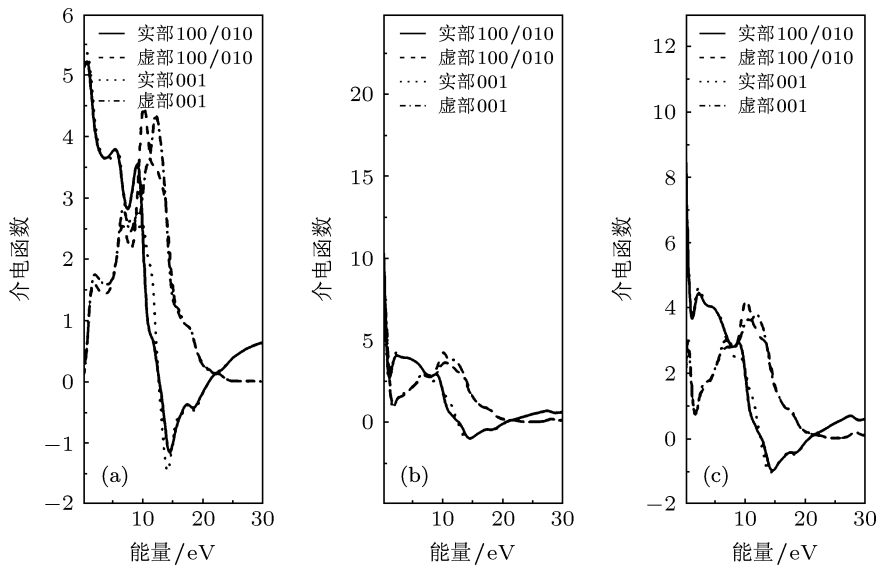


图4 纯 ZnO (a), Yb<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO (b), Yb<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO (c) 沿不同极化方向的介电函数曲线

图 5 是计算得到的纯 ZnO 及 Yb<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 分别掺杂 ZnO 的介电函数曲线. 从图 5(a) 中可以看出纯 ZnO 的介电函数虚部出现三个峰值. 其中 1.90 eV 处的峰是由于 O-2p 和 Zn-4s 轨道之间的电子跃迁引起的, 6.68 eV 处的峰主要是来自 Zn-3d 与 O-2p 轨道之间的电子跃迁, 10.20 eV 处的峰是 Zn-3d 与 O-2s 轨道间的电子跃迁. 对于 Yb<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 及 Yb<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO, 介电函数虚部曲线在 5—25 eV 和 ZnO 的情形基本一样, 而在低能范围内 (0—5 eV) 和 ZnO 存在较大差异. 掺杂后在 2.8 eV 处均出现一弱峰, 在 0.46 eV 左右均出现一强峰. 2.8 eV 处的峰表示导带底和价带顶之间的本征跃迁, 由于掺杂后导带和价带均向低能方向移动, 并且带隙变宽, 因此本征跃迁向高能方向移动. Yb<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 及 Yb<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO 在 0.46 eV 左右均出现一强峰, 其中 Yb<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO 在该处峰值

达到 6.3, 明显高于 Yb<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 在该处的峰值 2.98, 与纯 ZnO 对比可知, 该峰是由 Yb 的掺杂导致的. 对于 Yb<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO, 该峰是 Yb-4f 轨道电子和导带之间跃迁产生的. 而对于 Yb<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO, 该峰是 Yb-4f 自旋向下电子态与导带之间跃迁产生的. 由于 Yb<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO 中, Yb-4f 轨道的电子既有自旋向上也有自旋向下, 其电子数要多于 Yb<sup>3+</sup> 掺杂 ZnO 中 Yb-4f 自旋向下的电子数, 因此 Yb<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO 在该处峰值更高.

图 5(b) 是纯 ZnO 及 Yb<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 分别掺杂 ZnO 的介电函数实部曲线. 从图中可以看出 ZnO 的静态介电常数  $\epsilon(0)$  为 5.20, 掺杂 Yb<sup>3+</sup> 后  $\epsilon(0)$  增大为 11.50, 掺杂 Yb<sup>2+</sup> 后  $\epsilon(0)$  增大为 19.92, 这表明掺杂不同价态的 Yb 元素后 ZnO 的静态介电常数  $\epsilon(0)$  发生了明显的增大, 这对一定的光学元件有潜在的应用前景.

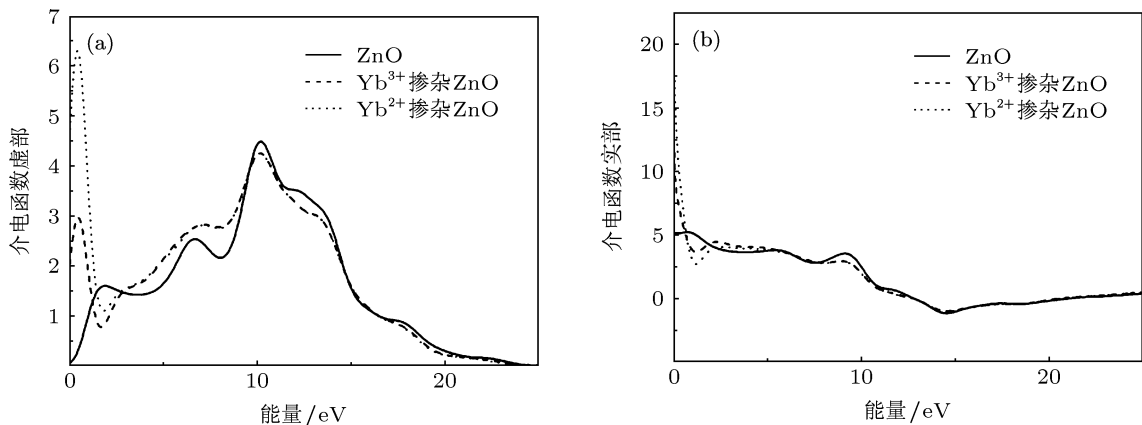


图5 纯 ZnO 及 Yb<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 分别掺杂 ZnO 的 (a) 介电函数虚部  $\epsilon_2$  曲线, (b) 介电函数实部  $\epsilon_1$  曲线

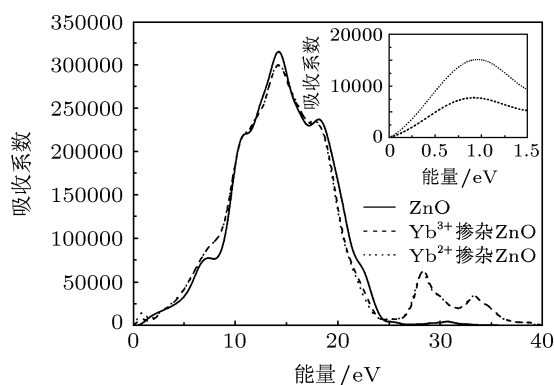


图6 纯 ZnO 及  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  分别掺杂 ZnO 的吸收光谱

图6是纯 ZnO 及  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  分别掺杂 ZnO 的吸收光谱. 我们首先分析它们的吸收边, 可以看出纯 ZnO 的光吸收边为 0.74 eV, 对应着价带顶到导带底的跃迁能量, 这也表明 ZnO 为直接带隙半导体, 掺杂后光吸收边均发生了明显的红移, 这是由于 Yb 的掺杂使导带向低能方向移动, 并在费米能级附近出现了杂质能级, 电子从杂质能级向导带底的跃迁导致光吸收边发生红移. 另外掺杂不同价态的 Yb 元素后在 0.91 eV 均出现吸收峰, 此峰是纯 ZnO 所没有出现的, 其中  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 在该处峰值达到 15095, 明显高于  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 在该处的峰值 7718. 对于  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO, 该峰是 Yb-4f 轨道电子和导带之间跃迁产生的. 而对于  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO, 该峰是 Yb-4f 自旋向下电子态与导带之间跃迁产生的. 这表明 ZnO 中掺杂 Yb 元素可以实现红外光波段的吸收, 这与已报道的实验结果相一

致<sup>[25,26]</sup>. 由于工艺的限制, 目前相关实验研究局限于  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 材料. 本文研究结果表明  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 材料对光的吸收与  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 材料相比较, 吸收峰位几乎一致, 吸收峰值增大一倍, 即与  $\text{Yb}^{3+}$  相比较  $\text{Yb}^{2+}$  与 ZnO 的相互作用更强, 对光的利用率更高, 更加有利于 Yb 与 ZnO 之间的能量传递, 此发现对充分开发和利用稀土掺杂 ZnO 材料提供了一个新的研究方向.

## 4 结论

采用密度泛函理论的第一性原理超软赝势方法, 计算了  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  分别掺杂 ZnO 的电子结构及光学性质. 掺杂后晶格常数增大, 键长变长, 形成能降低, 体系稳定性增强. 电子结构计算结果表明,  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 后导带价带均向低能方向移动, 禁带中引入杂质能级.  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 后体系具有明显的自旋极化现象, 费米能级与自旋向下的杂质能级相交, 处于自旋向上的导带中, 因此  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂使材料导电性增强. 掺杂后体系的光学性质发生了明显的变化. 掺杂体系的介电函数虚部在 0.46 eV 左右均出现一强峰, 认为该峰是杂质能级与导带之间跃迁产生的. 掺杂体系的吸收带边均发生明显红移, 并在 0.91 eV 处均出现吸收峰, 表明  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 与  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 均可实现红外光波段的吸收, 但  $\text{Yb}^{2+}$  掺杂 ZnO 与  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂 ZnO 相比, 吸收峰位几乎一致, 峰值增大一倍, 因此有更好的吸收效果, 更加有利于 Yb 与 ZnO 之间的能量传递.

- [1] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [2] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R, Yang P D 2005 *Nat. Mater.* **4** 455
- [3] Wang Z L 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** R829
- [4] Makino T, Chia C H, Tuan N T, Sun H D, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Tamura K, Koinuma H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 975
- [5] Wang Y S, Thomas P J, O'Brien P 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 21412
- [6] Chen Y W, Liu Y C, Lu S X, Xu C S, Shao C L, Wang C, Zhang J Y, Lu Y M, Shen D Z, Fan X W 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 134701
- [7] Lu X C, Ji Y J, Zhao J Q, Liu L Q, Sun Z P, Dong H L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4925 (in Chinese) [刘小村, 季燕菊, 赵俊卿, 刘立强, 孙兆鹏, 董和磊 2010 物理学报 **59** 4925]
- [8] Singh A V, Mehra R M, Buthrath N, Wakahara A, Yoshida A 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5661
- [9] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, Zeng Y J, Zhao B H, Zhu L P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3134
- [10] Han T, Meng F Y, Zhang S, Cheng X M, Oh J I 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 063724
- [11] Phan D T, Farag A A M, Yakuphanoglu F, Chung G S 2012 *J. Electroceram* **29** 12
- [12] Assadi M H N, Zheng R K, Li S, Ringer S R 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 113901
- [13] Mezdrogina M M, Eremenko M V, Golubenko S M, Razumov S N 2012 *Phys. Solid State* **54** 1235
- [14] Singh T, Mountziaris T J, Maroudas D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 073120
- [15] Xu A W, Gao Y, Liu H Q 2002 *J. Catal.* **207** 151
- [16] Yunusova A N, Marisov M A, Semashko V V, Nurtidinova L A, Korableva S L 2012 *Opt. Commun.* **285** 3832
- [17] Shi H X, Zhang T Y, An T C, Li B, Wang X 2012 *J. Colloid Interface Sci.* **380** 121
- [18] Liu Y S, Luo W Q, Li R F, Liu G K, Antonio M R, Chen X Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 686
- [19] Zeng X Y, Yuan J L, Zhang L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3503
- [20] Mezdrogina M M, Eremenko M V, Golubenko S M, Razumov S N

- 2012 *Phys. Solid State* **54** 1235
- [21] Yoon H, Wu J H, Min J H, Lee J S, Ju J S, Kim Y K 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07B523
- [22] Luo L, Huang F Y, Guo G J, Tanner P A, Chen J, Tao Y T, Zhou Jun, Yuan L Y, Chen S Y, Chueh Y L, Fan H H, Li K F, Cheah K W 2012 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** 2417
- [23] Liu Y S, Luo W Q, Li R F, Zhu H M, Chen X Y 2009 *Opt. Express* **17** 9748
- [24] Wu Y X, Hu Z X, Gu S L, Qu L C, Li T, Zhang H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017101 (in Chinese) [吴玉喜, 胡智向, 顾书林, 渠立成, 李腾, 张昊 2011 物理学报 **60** 017101]
- [25] Soumahoro I, Schmerber G, Douayar A, Colis S, Abd-Lefdil M, Has-sanain N, Berrada A, Muller D, Slaoui A, Rinnert H, Dinia A 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 033708
- [26] Meng X Q, Liu C R, Wu F M, Li J B 2011 *J. Colloid Interface Sci.* **358** 334

# Electronic structures and optical properties of rare earth element (Yb) with different valences doped in ZnO\*

Liu Wei-Jie<sup>1)†</sup> Sun Zheng-Hao<sup>1)</sup> Huang Yu-Xin<sup>1)</sup> Leng Jing<sup>1)</sup> Cui Hai-Ning<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (School of Basic Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

<sup>2)</sup> (Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 5 November 2012; revised manuscript received 5 March 2013)

## Abstract

The geometrical structures, electronic structures, densities of states and optical properties of undoped ZnO, and Yb<sup>2+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-doped ZnO are calculated based on the first-principles density function theory pseudopotential method. The calculated results show that the system exhibits lower energy and better stability after the ytterbium incorporation, and a new localized band appears between the valance and conduct. The ytterbium with different valences has different influences on the electronic structure and optical properties. The imaginary parts of dielectric function of Yb<sup>2+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-doped ZnO both exhibit a new peak of 0.46 eV compared with that of undoped ZnO, Their static dielectric constants increase obviously, the absorption band edges are shifted toward the longer wavelengths, and strong absorption peaks appear at 0.91 eV. The reason for the phenomena is also discussed in this paper.

**Keywords:** doping, ZnO, different valences, first-principles

**PACS:** 71.15.-m, 71.55.Gs, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.127101

\* Project supported by the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the City Aviation Administration of China (Grant No. 61179055), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20100061110006), the Research Foundation of Education Bureau of Jilin Province during the 11st Five-Year Plan Period of China (Grant No. [2009]130), and the Foundation for Development of Science and Technology of Jilin Province, China (Grant No. 201101092).

† Corresponding author. E-mail: liuweijie@mail.ccut.edu.cn