

采用第一性原理研究钼掺杂浓度对 ZnO 物性的影响

贾晓芳 侯清玉 赵春旺

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

Jia Xiao-Fang Huo Qing-Yu Zhao Chun-Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 067401 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.067401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al-2N 掺杂量对 ZnO 光电性能的影响

[Effects of Al-2N doping on the photoelectric properties of ZnO](#)

物理学报.2016, 65(5): 057401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057401>

二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究

[Interfacial cohesive interaction and band modulation of two-dimensional MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructure](#)

物理学报.2017, 66(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087101>

5d 过渡金属原子掺杂六方氮化铝单层的磁性及自旋轨道耦合效应:可能存在的二维长程磁有序

[Electronic structures, magnetic properties and spin-orbital coupling effects of aluminum nitride monolayers doped by 5d transition metal atoms:possible two-dimensional long-range magnetic orders](#)

物理学报.2017, 66(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.063102>

石墨烯吸附 Li 团簇的第一性原理计算

[The first-principle calculation on the Li cluster adsorbed on graphene](#)

物理学报.2017, 66(5): 057301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057301>

金红石 TiO<sub>2</sub> 本征缺陷磁性的第一性原理计算

[A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile TiO<sub>2</sub>](#)

物理学报.2017, 66(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037101>

# 采用第一性原理研究钼掺杂浓度 对ZnO物性的影响\*

贾晓芳<sup>1)</sup> 侯清玉<sup>1)2)†</sup> 赵春旺<sup>1)3)</sup>

1)(内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2)(内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

3)(上海海事大学文理学院, 上海 201306)

(2016年9月20日收到; 2016年12月28日收到修改稿)

Mo掺杂ZnO的吸收光谱红移和蓝移两种相互冲突的实验结果均有报道, 但是仍然没有合理解释. 为了解决该问题, 本文采用基于密度泛函理论的广义梯度近似平面波超软赝势+ $U$ 方法, 用第一性原理分析了 $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ ,  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ ,  $Zn_{14}Mo_2O$ 的能带结构、态密度和吸收光谱分布. 结果表明, Mo掺杂量为2.08 at%—3.13 at%的范围内, 随着掺杂量的增加, 体系的体积逐渐增大, 形成能逐渐升高, 稳定性逐渐下降, 掺杂逐渐困难. 与此同时, 所有掺杂体系均转化为n型简并半导体. 与未掺杂ZnO相比, 掺杂体系的带隙均变窄, 吸收光谱均发生红移, Mo掺杂量越增加, 掺杂体系带隙变窄减弱、吸收光谱红移减弱、电子有效质量越减小、电子浓度越减小、电子迁移率越减小、电子电导率越减小. 同时, 磁矩减小, 掺杂体系的居里温度能达到室温以上.

**关键词:** Mo掺杂ZnO, 第一性原理, 吸收光谱, 导电性质

**PACS:** 74.20.Pq, 74.25.Gz, 78.47.db

**DOI:** 10.7498/aps.66.067401

## 1 引言

ZnO作为一种宽带隙的II-VI族化合物半导体, 在300 K的温度下, 带隙宽度为3.40 eV<sup>[1]</sup>, 与另一种广泛使用的宽带隙GaN半导体相比, ZnO具有较大的激子束缚能(60 meV), 具有高效的激子复合发光特点. 因此, ZnO半导体被公认是下一代紫外光和蓝光发射电子器件最具有潜力的功能材料之一, 仍受到研究者的广泛关注<sup>[2-5]</sup>.

目前, 有关过渡金属Mo掺杂对ZnO物理性质的影响的实验已有广泛报道. Soumahoro等<sup>[6]</sup>采用射频磁控溅射法研究了Mo掺杂对ZnO光电性质的影响, 结果表明, 在30 °C或300 °C时, 与未掺杂ZnO相比,  $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ 体系的吸收光谱均发生红移. Umar等<sup>[7]</sup>采用溶胶-凝胶法研究了Mo

掺杂量对ZnO吸收光谱的影响, 研究表明, 与未掺杂ZnO相比, Mo掺杂量原子分数为0.20 at%—1.00 at%的范围内, 吸收光谱均红移. Boukhachem等<sup>[8]</sup>采用喷雾热解法研究了Mo掺杂量对ZnO光电性能的影响, 结果表明, Mo掺杂量摩尔分数为0 mol%—3 mol%的范围内, 掺杂量越增加, 掺杂体系电导率越减小. Wu等<sup>[9]</sup>采用磁控溅射法研究了Mo掺杂量对ZnO导电性能的影响, 研究表明, 在1.7 wt%—3.0 wt%的范围内, Mo掺杂量越增加, 电子浓度越减小、电子迁移率越减小、电阻率越增大、导电性能越减弱. Gokulakrishnan等<sup>[10]</sup>采用喷雾热解法研究了Mo掺杂对ZnO光电性能的影响, 研究表明, 掺杂体系为n型化简并半导体, Mo掺杂量原子分数为1.5 at%—2 at%的范围内, Mo掺杂量越增加, 电子浓度越减小、电子迁移率越减小、电阻

\* 国家自然科学基金(批准号: 61366008, 61664007, 11672175)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: by0501119@126.com

率越增大、导电性能越减弱。

在理论计算上,有关Mo掺杂对ZnO光电性能影响的研究也有相关的报道. Wang等<sup>[11]</sup>采用第一性原理研究了Mo掺杂ZnO光电性质的影响,结果表明Mo掺杂ZnO形成n型化的简并半导体.

尽管Mo掺杂对ZnO光电性能影响的研究在国内外有一定的进展,但是对Mo掺杂ZnO吸收光谱的认识,仍存在着分歧. 文献<sup>[12]</sup>采用溶胶-凝胶法研究了Mo掺杂对ZnO光电性质的影响,研究指出,Mo掺杂量原子分数为2 at%—3 at%的范围内,与未掺杂ZnO相比,掺杂体系带隙明显变宽,吸收光谱发生蓝移现象. 这与文献<sup>[13]</sup>的实验结果相悖,迄今为止尚未有合理的理论解释. 与此同时,关于Mo掺杂ZnO的磁性理论研究尚未有文献报道. 因此本文采用第一性原理广义梯度近似(GGA+*U*)的方法,在与文献<sup>[12, 13]</sup>相近的Mo掺杂量的范围内,探究Mo掺杂对ZnO光电磁性能的影响,得出了有意义的结果. 计算结果与文献<sup>[13]</sup>的实验结果变化趋势相符合,合理解释了存在的问题.

## 2 理论模型和计算方法

### 2.1 理论模型

未掺杂ZnO单胞的晶体结构为六方纤锌矿结构,由两个六方密堆积结构格子沿*c*轴平移套构而成,属 $P6_3mc$ 空间群,对称性为 $C_{6v}^4$ ,晶格常数为 $a = 0.3249$  nm,  $c = 0.5205$  nm. 为探究Mo掺杂量对ZnO光电磁性能的影响,分别构建一个Mo原子替换一个Zn原子的 $(2 \times 2 \times 3)$   $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 和 $(2 \times 2 \times 2)$   $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 两种超胞模型,如图1(a)—(c)所示. 为了与文献<sup>[14]</sup>(Mo掺杂原子百分比为1.9 at%—2.8 at%)的带隙分析相类比,这里先计算给出 $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 两种超胞的Mo掺杂原子百分比分别为2.08 at%和3.13 at%. 其次,为了研究掺杂体系磁性,又构建了三种不同间距Mo-Mo双掺杂的 $Zn_{14}Mo_2O$ 超胞模型,如图1(d)所示.

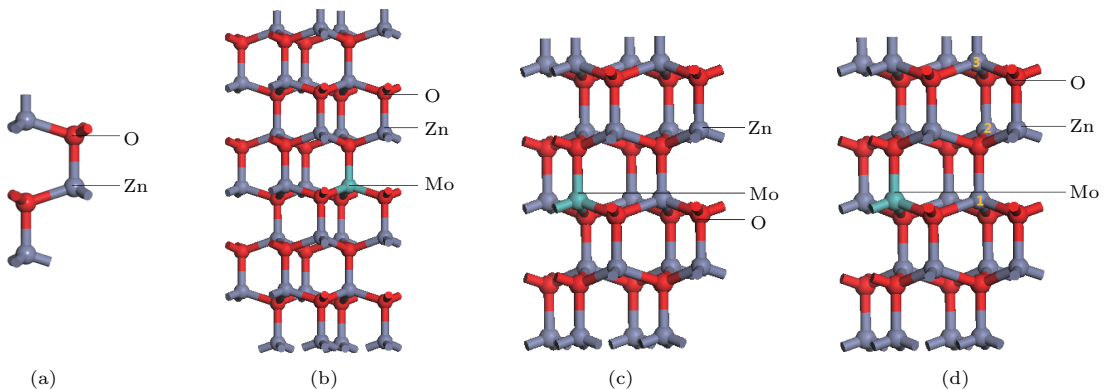


图1 (网刊彩色) 模型 (a) ZnO; (b)  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ ; (c)  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ ; (d) 不同空间有序占位Mo双掺 $Zn_{14}Mo_2O_{16}$

Fig. 1. (color online) Calculation models: (a) ZnO; (b)  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ ; (c)  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ ; (d) Mo double-doped ZnO at various spatial arrangements.

### 2.2 计算方法

所有体系都是采用密度泛函理论(DFT)的平面波基组的总能超软赝势方法CASTEP (cambridge sequential total energy package, MS8.0)模块计算. 采用第一性原理平面波超软赝势GGA+*U*的方法,用Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函进行描述. 对所有模型进行了几何结构优化和能量计算. 由于传统的DFT计算(局域密度近似(LDA)或GGA)是一种基态理论,并不能精确地用来描述掺杂过渡族元素氧化物的带隙. 在MS软件中,

可以通过引入能够描述原子间强相关作用项来替换LDA或GGA的计算,即在模型中通过Hubbard参数*U*(排斥能)来描述这种强相关作用,称为(LDA+*U*或GGA+*U*)方法. GGA+*U*方法能够比较精确地描述掺杂过渡族元素氧化物的带隙. 本文采用GGA+*U*方法进行计算构建的价电子组态分别为Zn  $3d^{10}4s^2$ , Mo  $4s^24p^64d^55s^1$ , O  $2s^22p^4$ . 参数设置精度为 $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 每个原子上的作用力 $\leq 0.3$  eV/nm, 内应力 $\leq 0.05$  GPa, 偏移量 $\leq 0.0001$  nm.  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 超胞的布里渊区*k*点均选取为 $4 \times 4 \times 2$ ,

截断能为 340 eV. 本文在研究体系磁光机理和性能时, 电子采用自旋极化处理 (这是由于自由度与电子电荷和电子自旋有关); 而研究体系导电性能时, 采用电子非自旋极化处理 (由于自由度与电子电荷有关). 本文采用 GGA+ $U$  的方法修正带隙, 对于未掺杂 ZnO 而言, 当 ZnO 中 Zn 的 3d 态  $U_{d,Zn}$  值选取为 5.50 eV<sup>[15]</sup>, O 的 2p 态  $U_{p,O}$  值选取为 8.00 eV<sup>[15]</sup> 时, 计算得到带隙宽度为 3.40 eV, 这与实验结果<sup>[16]</sup> 相符合. 掺杂体系  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  和  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  两种超胞中, 经多次尝试, Zn 的 3d 态  $U_{d,Zn}$  值和 O 的 2p 态  $U_{p,O}$  值与未掺杂 ZnO 中的相同, Mo 的  $U_{d,Mo}$  值选取为 6.00 eV 较理想, 这与文献<sup>[14]</sup> 的带隙变化趋势相符合. 详细讨论见 3.3 节的带隙宽度分析. 为了研究掺杂体系磁性, 又重新构建两个 Mo 原子替换两个 Zn 原子间距不同的  $Zn_{14}Mo_2O_{16}$  三种超胞模型, 所构建的模型如图 1 (d) 所示, 取代位置用 1—3 代表. 判断掺杂体系是否铁磁性 (FM) 时, 所有原子自旋向上; 判断掺杂体系是否反铁磁性 (AFM) 时, 一半原子自旋向上, 另一半原子自旋向下.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 形成能和稳定性分析

对所有体系进行几何结构优化, 优化后体系的折合晶格常数与形成能如表 1 所列. 由表 1 可知, 未掺杂 ZnO 单胞的晶格常数与实验结果<sup>[17]</sup> 相符合, 且最大偏差仅为 1%. 结果表明, 晶格常数

的设置是合理的. 在 Mo 掺杂 ZnO 的体系中, 可以看出, 随着 Mo 掺杂量的增大, 掺杂体系的体积也增大. 本文使用 Mulliken 方法计算了轨道电荷分布, 结果发现掺杂体系  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  和  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  两种超胞中, 作为价电子组态  $Mo\ 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$  中的 Mo 原子的 s 态轨道和 d 态轨道电荷转移之和趋近 +6, 所以我们认为 Mo 掺杂在 ZnO 中的化合价为 +6 价, Mo 离子化合价的计算结果与文献<sup>[18]</sup> 的报道相符合. 根据量子化学理论, 尽管  $Mo^{6+}$  离子的半径 0.062 nm 较  $Zn^{2+}$  离子的半径 0.074 nm 小, 但随着  $Mo^{6+}$  离子掺杂量的增加, 其对  $Zn^{2+}$  离子的替位掺杂使得多余正电荷之间的相互排斥作用也越大. 正电荷之间的排斥作用大于离子半径变化对半径的影响, 在这两种因素的共同作用下, 掺杂体系的体积随掺杂量的增加而增大<sup>[19]</sup>.

杂质形成能是用来判断原子掺入体系的难易程度和掺杂后体系稳定性的物理量, 掺杂体系形成能  $E_f$  的公式<sup>[20–22]</sup> 为

$$E_f = E_{ZnO:Mo} - E_{ZnO} - \mu_{Mo} + \mu_{Zn}, \quad (1)$$

式中,  $E_{ZnO:Mo}$  是掺 Mo 后的体系总能量;  $E_{ZnO}$  是与掺杂体系相同大小的未掺杂 ZnO 超胞体系总能量;  $\mu_{Mo}$ ,  $\mu_{Zn}$  分别是 Mo 和 Zn 最稳定 (基态) 金属相的每个分子的能量, 即温度  $T = 0\ K$  时的化学势来替代. 形成能的计算结果如表 1 所列. 据表 1 可知, Mo 掺杂量越增加, 掺杂体系形成能越大、掺杂越困难、稳定性越减弱.

表 1 所有体系结构优化后的晶体常数和形成能

Table 1. The lattice parameters and formation energies of all systems after geometry optimized.

类型	$a, c$		$V/nm^3$	$E_f/eV$
	本文/nm	实验文献/Å		
ZnO(单胞)	$a = 0.3289, c = 0.5310$	$a = 3.250^{[17]}, c = 5.205^{[17]}$	0.04974	—
$Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$	$a = 0.3315, c = 0.5319$	$a = 3.2402^{[12]}, c = 5.2306^{[12]}$	0.05061	-6.02
$Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$	$a = 0.3327, c = 0.5317$	$a = 3.2528^{[12]}, c = 5.2109^{[12]}$	0.05090	-5.87

#### 3.2 简并 n 型化分析

由文献<sup>[23]</sup> 可知, 掺杂体系可形成 n 型化简并半导体的临界浓度由 (2) 式来决定,

$$a_H n_c^{1/3} = 0.2, \quad (2)$$

式中,  $a_H$  是玻尔半径, 纯 ZnO 的  $a_H$  为 2.03 nm<sup>[23]</sup>;  $n_c$  是 n 型化简并半导体的临界浓度. 将  $a_H$  数据代

入 (2) 式中, 计算得出  $n_c = 9.56 \times 10^{17}\ cm^{-3}$ . 超胞模型  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  和  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  的电离掺杂量分别设为  $N_1$  和  $N_2$ , 对其进行几何优化后, 计算得出  $N_1$  和  $N_2$  的值分别为  $1.65 \times 10^{21}$  和  $2.46 \times 10^{21}\ cm^{-3}$ , 均超过临界浓度  $n_c$ , 所以, 掺杂体系满足简并化 (即半金属化) 条件, 为高掺杂的 n 型简并化半导体, 这与实验结果<sup>[24]</sup> 相符.

### 3.3 带隙宽度分析

采用GGA+ $U$ 的方法, 分别对未掺杂ZnO,  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$ 体系的能带结构计算. 未掺杂ZnO带隙宽度为3.40 eV, 其能带结构分布如图2(a)所示, 费米能级为图中的

能量零点, 以下类同. 为了获取Mo掺杂ZnO体系与实验值相符合的带隙宽度, 本文 $U_{d,\text{Mo}}$ 值分别选取2.00, 4.00, 6.00, 8.00和10.00 eV进行尝试, 计算得到 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$ 超胞的带隙变化结果见表2.

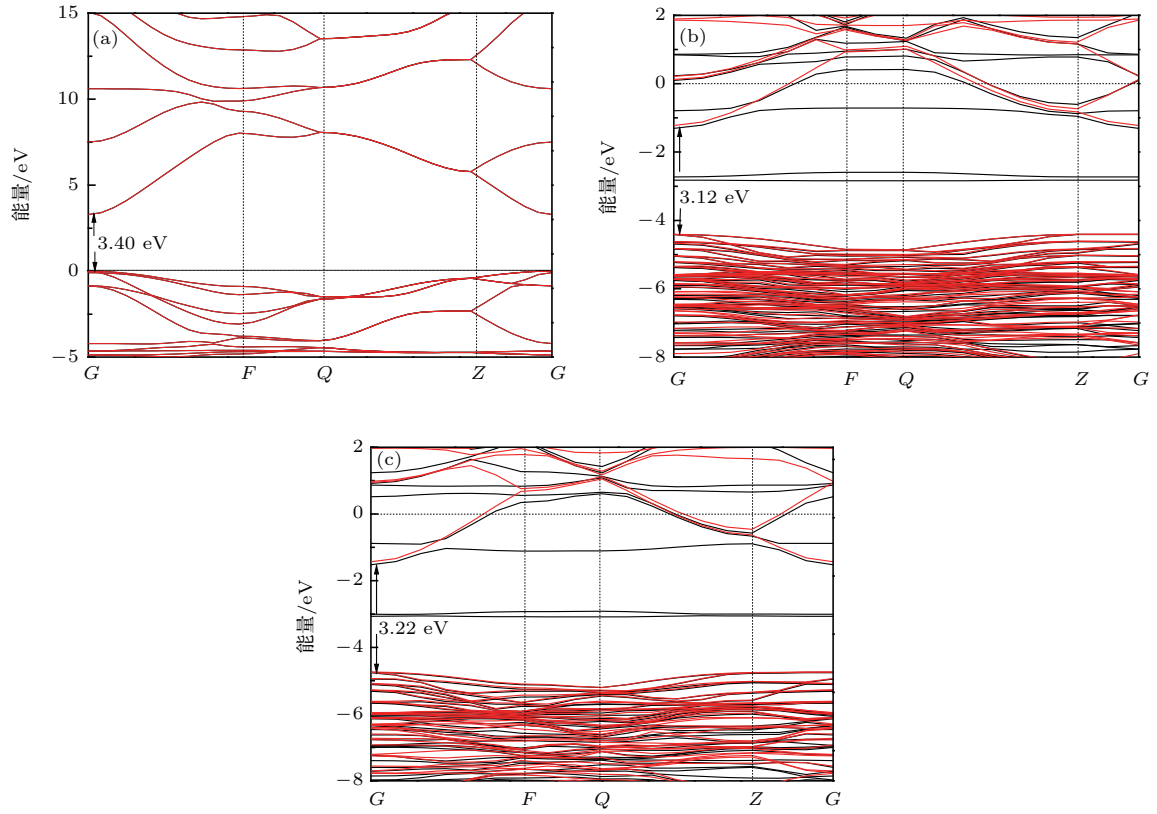


图2 (网刊彩色) 能带结构分布 (a) ZnO; (b)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ ; (c)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$   
 Fig. 2. (color online) Band structure: (a) ZnO; (b)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ ; (c)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$ .

表2 采用GGA+ $U$ 的方法, 取不同 $U$ 值时掺杂体系的带隙值  
 Table 2. The band gap of undoped and Mo-doped ZnO supercells by the GGA+ $U$  method.

类型	$U_{d,\text{Zn}}/\text{eV}$	$U_{p,\text{O}}/\text{eV}$	$U_{d,\text{Mo}}/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$	
ZnO(单胞)	5.50	8.00	—	3.40	
本文工作	$\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$	5.50	8.00	2.00	3.10
				4.00	3.16
				6.00	3.12
				8.00	3.10
				10.00	3.10
$\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$	5.50	8.00	—	2.00	3.21
				4.00	3.17
				6.00	3.22
				8.00	3.21
				10.00	3.22
实验值	ZnO	—	—	3.40 [16]	
	1.9 at%	—	—	3.29 [14]	
	2.8 at%	—	—	3.31 [14]	

由表 2 可以看出,  $U_{d,Mo}$  的取值为 6.00, 8.00 和 10.00 eV 时, 带隙计算结果相差不大. 掺杂体系中,  $U_{d,Mo}$  取 6.00 eV 时较理想, 这与实验结果 [14] 的带隙变化趋势相符合. 这是由于本文 Mo 掺杂量与文献 [14] 的掺杂量相近, 而且文献 [14] 沿  $c$  轴方向的薄膜厚度在 17—34 nm 范围内, 而  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  和  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  超胞沿  $c$  轴方向的晶格常数分别为 1.063 nm 和 1.596 nm, 所以, 实验值与本文掺杂体系带隙略有偏差. 这与文献 [25] 报道的随薄膜厚度不同, ZnO 带隙变化的结果相符合. 计算得到  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  和  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  超胞的能带结构分布如图 2 (b) 和图 2 (c) 所示.

从图 2 (b) 和图 2 (c) 可见, 掺杂体系  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  和  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  超胞中的导带附近杂质能带有带尾效应, 所以费米能级均不同程度地深入到导带, 形成了简并半导体, 这与简化分析结果相一致. 同时, 掺杂体系带隙依次分别约为 3.12 和 3.22 eV. 计算结果表明, ZnO 体系中掺入过渡金属元素 Mo 之后, Mo 掺杂量为 2.08 at%—3.13 at% 时, 体系的禁带宽度变窄. 并且, Mo 掺杂量越增加, 掺杂体系的带隙变窄情形先增加后减弱. 这与实验结果 [14] 的变化趋势相符合. 为了说明掺杂量越增加, 掺杂体系的带隙变窄先增加后减弱的机理, 需要分析掺杂体系的分波态密度.

### 3.4 态密度分析

分别计算得到未掺杂 ( $2 \times 2 \times 3$ ) ZnO 超胞以及 ( $2 \times 2 \times 3$ )  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  和 ( $2 \times 2 \times 2$ )  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  超胞的态密度分布如图 3 (a)—(c) 所示.

由未掺杂 ZnO 的态密度图 3 (a) 很容易看出, 价带主要由 O-2p 态和 Zn-3d 态贡献, 价带顶由 O-2p 态和 Zn-3d 态杂化耦合轨道来决定. 这与文献 [26] 的计算结果相一致. 导带主要由 Zn-4s 态和 O-2p 态贡献, 导带底主要由 Zn-4s 态来决定 (为了观察方便, 在图 3 (a) 右上角放大给出, 以下态密度图类同). 这与文献 [26] 的计算结果相一致. 价带顶与导带底间距形成带隙.

为了解 Mo 掺杂量越增加, 掺杂体系的带隙变窄先增加后减弱的机理, 根据参考文献 [27, 28] 的研究方法, 用 Origin8.0 软件分别计算未掺杂 ZnO,  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$  和  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$  超胞

价带内成键态与反键态的量子态数目. 若成键相互作用增强则价带向低能方向移动, 反之价带向高能方向移动; 若反键相互作用增强则价带向高能方向移动, 反之价带向低能方向移动.

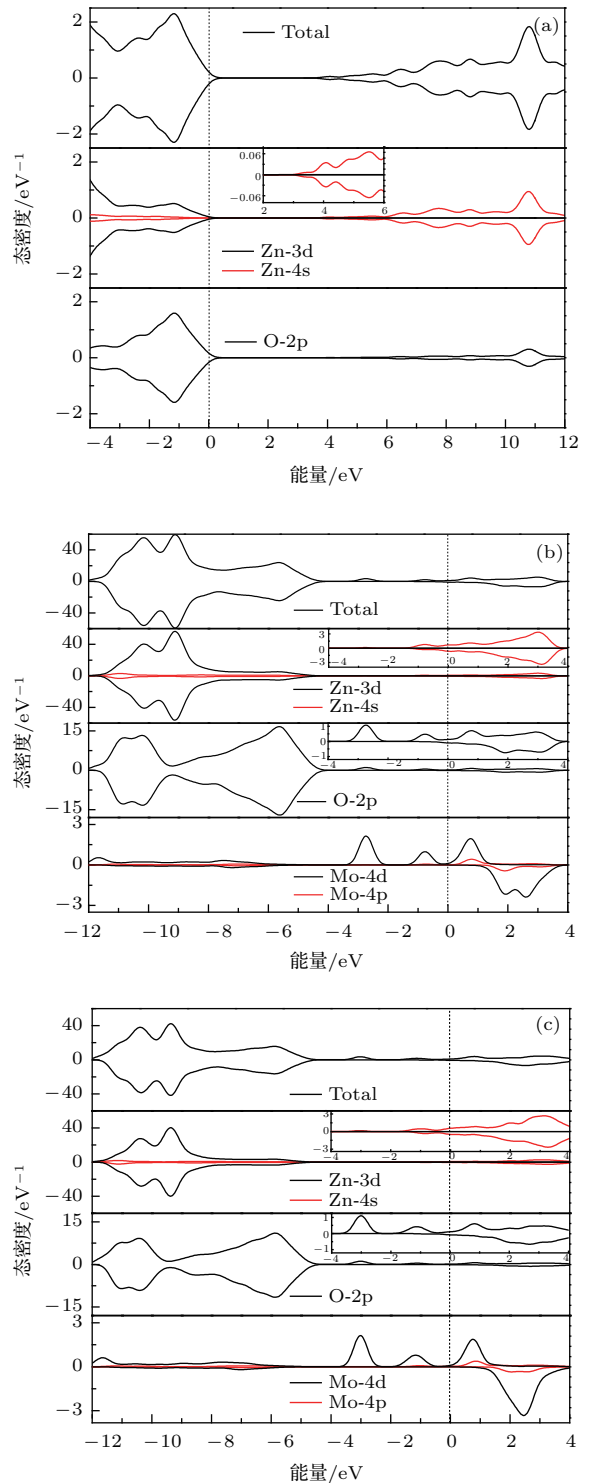


图 3 (网刊彩色) 态密度分布 (a)  $Zn_{24}O_{24}$ ; (b)  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ ; (c)  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$

Fig. 3. (color online) The partial density of states: (a)  $Zn_{24}O_{24}$ ; (b)  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ ; (c)  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ .

在图 3(a)—(c) 所示的价带内, 对 Zn-3d 态、O-2p 态和 Mo-4d 态的态密度进行积分运算, 再分别把 d-d 态、p-d 态杂化区域进行叠加运算, 计算结果如表 3 所列.

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	价带杂化区域量子态数目	
	d-d 成键	p-d 反键
ZnO(超胞)	—	323
Zn <sub>0.9583</sub> Mo <sub>0.0417</sub> O	239	361
Zn <sub>0.9375</sub> Mo <sub>0.0625</sub> O	153	235

在价带内, 未掺杂 ZnO 超胞和 Zn<sub>0.9583</sub>-Mo<sub>0.0417</sub>O 超胞的 p-d 量子态数目在杂化区域相减, p-d 态相对增加总量子态数目为 38. 结果表明, p-d 反键态相互作用增强使得价带向高能级方向移动. 同理, Zn<sub>0.9583</sub>Mo<sub>0.0417</sub>O 和 Zn<sub>0.9375</sub>Mo<sub>0.0625</sub>O 超胞的 d-d 量子态数目在杂化区域相减, 得出 d-d 态相对减少总量子态数目为 86; Zn<sub>0.9583</sub>Mo<sub>0.0417</sub>O 和 Zn<sub>0.9375</sub>Mo<sub>0.0625</sub>O 超胞的 p-d 量子态数目在杂化区域相减, 得出 p-d 态相对减少总量子态数目为 126. 结果表明, p-d 反键态总的减小量子态数目大于 d-d 成键态总的减小量子态数目. 因此, Mo 掺杂量越增加, 使得价带向低能级方向移动越增加.

在导带内, 从图 3(b) 和图 3(c) 可见, 掺杂体系 Zn<sub>0.9583</sub>Mo<sub>0.0417</sub>O 和 Zn<sub>0.9375</sub>Mo<sub>0.0625</sub>O 超胞中的导带底附近 Mo-4d 态形成的杂质能带与 O-2p 态和 Zn-4s 态杂化耦合作用, 引起带尾效应, 使其导带下移, 并且 Mo 掺杂量越增加, 使得导带向低能级方向移动越增加. 这与能带结构分析相一致.

综上所述, 掺杂体系导带和价带都向低能方向移动, 然而, 由于掺杂体系价带向低能方向移动的距离要小于导带向低能方向移动的距离, 所以掺杂体系都比未掺杂 ZnO 带隙窄. 但是, 由于 Mo 掺杂量越增加, 价带向低能方向移动越增加, 带隙变窄减弱, 因此, Zn<sub>0.9583</sub>Mo<sub>0.0417</sub>O 超胞带隙比 Zn<sub>0.9375</sub>Mo<sub>0.0625</sub>O 超胞带隙窄.

由重整化理论可知, Mo 掺杂量越增加, 带隙变窄减弱的原因: 一是高浓度掺杂而产生 Burstein-Moss 移动, 使得带隙加宽; 二是电荷之间相互作用产生多体效应或杂质及缺陷带之间的重叠使得带隙变窄<sup>[29,30]</sup>. 计算结果表明, 前者的作用大于后

者, 所以, 总的效果是 Mo 掺杂量越增加, 掺杂体系带隙变窄减弱, 这与能带结构分析和态密度分析结果相一致.

### 3.5 吸收光谱分析

当电磁波在介质中传播时, 若考虑吸收的影响, 介电函数需用复数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  来描述, 其中, 介电函数的实部  $\varepsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2$  和虚部  $\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$ , 晶体的光学性质可以用  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  描述, 亦可以用  $n(\omega)$  和  $k(\omega)$  来描述. 半导体的光学常数可以利用 K-K (Kramers-Kronig) 色散关系求出, 吸收系数  $\alpha(\omega)$  可以由  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  推导得出.  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  以及  $\alpha(\omega)$  关系如下:

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

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left( \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2}, \quad (5)$$

式中, BZ 表示为第一布里渊区, 下角标 V 和 C 分别表示价带和导带,  $\hbar$  为普朗克常量,  $\mathbf{k}$  为倒格矢,  $\omega$  为角频率,  $|M_{CV}(k)|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $E_C^k$  和  $E_V^k$  分别是导带和价带上的本征能级. 以上关系是研究吸收光谱的理论方法.

分别计算未掺杂 ZnO, Zn<sub>0.9583</sub>Mo<sub>0.0417</sub>O 和 Zn<sub>0.9375</sub>Mo<sub>0.0625</sub>O 超胞的吸收光谱分布, 结果如图 4 所示.

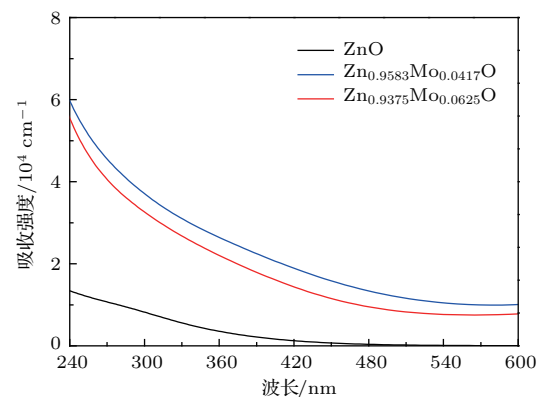


图 4 (网刊彩色) 掺杂前后 ZnO 的吸收光谱分布图

Fig. 4. (color online) Absorption spectra of the pure and doped ZnO.

比较两种掺杂体系与未掺杂 ZnO 的吸收光谱分布发现, 在波长为 240—600 nm 范围内, 掺杂体

系均发生了明显的红移现象. 同时, 随着Mo掺杂量的增加, 吸收光谱红移先增加后减弱. 计算结果与实验结果变化趋势<sup>[13]</sup>相符合, 也与3.3节带隙宽度分析结果相符合. 这对实现Mo掺杂在ZnO中设计和制备光催化剂有一定的理论指导作用.

### 3.6 问题分析

Mo掺杂原子分数为2.08 at%—3.13 at% (质量分数为4.86 wt%—7.23 wt%)时, 吸收光谱红移和蓝移均有实验报道. 文献<sup>[12]</sup>的实验中, 掺杂体系的空间尺度在760—800 nm的范围内, 文献<sup>[13]</sup>中掺杂体系的空间尺度在22—35 nm的范围内, 前者不在纳米尺度范围内, 尺度效应引起宏观效应, 后者在纳米尺度范围内, 有量子尺度效应的影响. 二者在相近掺杂量的条件下, 掺杂体系吸收光谱的实验结果产生分歧, 这是空间尺度效应不同引起的. 本文计算采用的掺杂体系 $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 和 $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 超胞沿c轴方向的晶格常数分别为1.063 nm和1.596 nm, 这与文献<sup>[13]</sup>的量子尺度效应相符合. 由于计算条件的限制, 本文无法实现与文献<sup>[13]</sup>相近的空间尺度范围内的进一步验证, 只能半定量研究掺杂体系吸收光谱的分布. 研究表明, 要想实现Mo掺杂使得ZnO带隙变窄、掺杂体系发生红移现象, 除了限定Mo的掺杂量外, 空间尺度也应限定在纳米尺度范围内更有利.

### 3.7 磁性机理分析

计算得出 $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 超胞的总态密度和分波态密度分布, 如图3(b)和图3(c)所示. 由图3(b)和图3(c)总态密度分布可明显得出, 两种超胞的总态密度均不对称, 自旋向上电子数多于自旋向下电子数, 说明Mo掺杂体系产生了磁矩. 经计算可知,  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 超胞的磁矩分别为 $3.11 \mu_B$ 和

$3.05 \mu_B$ , 均接近整数3. 根据文献<sup>[31]</sup>可知, 这是掺杂体系都表现为铁磁性的重要特征. 并且, 随着Mo掺杂量的增加, 磁矩逐渐减小, 与类似的主族过渡金属Cr在相近浓度下掺杂ZnO的实验结果<sup>[32]</sup>相符合.

由图3(b)和图3(c)分波态密度分布可知, 总态密度图上下旋的不对称性, 主要来源于O-2p和Mo-4d态的不对称性, 由图可知,  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 超胞体系中Mo-4d态发生了自旋劈裂现象, 从而导致费米面附近上旋和下旋电子的态密度不相等. 因此, Mo掺杂ZnO体系的磁性主要来自于Mo-4d轨道在导带底与O-2p轨道杂化耦合电子交换作用.

计算得出 $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ 和 $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ 超胞的净自旋密度分布如图5(a)和图5(b)所示, 可以看出, 掺杂体系的总磁矩主要由自旋极化的Mo原子和O原子所贡献. 这与态密度分布分析结果相符合.

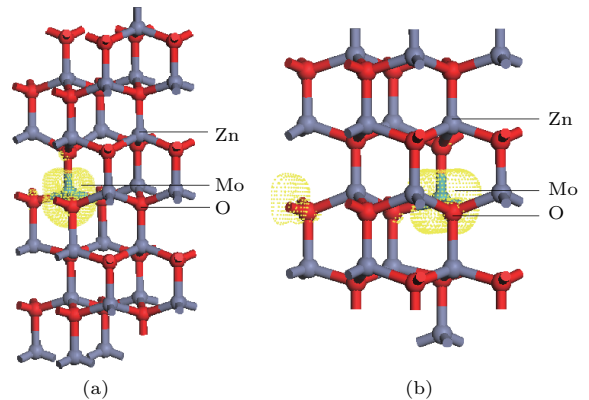


图5 (网刊彩色) 净自旋密度分布图 (a)  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ ; (b)  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$

Fig. 5. (color online) Net spin density distribution: (a)  $Zn_{0.9583}Mo_{0.0417}O$ ; (b)  $Zn_{0.9375}Mo_{0.0625}O$ .

计算得出不同空间有序占位Mo双掺ZnO的AFM和FM总能量、总能量之差和总磁矩见表4.

表4 不同空间有序占位Mo双掺ZnO的AFM和FM总能量、总能量之差和总磁矩

Table 4. Total energies of AFM and FM, difference of total energies and total magnetic moments for different systems of Mo double-doped ZnO.

模型	$E_{AFM}/eV$	$E_{FM}/eV$	$\Delta E/meV$	种类	$d_{Mo-Mo}/nm$	总磁矩/ $\mu_B$
$Zn_{14}Mo_2O_{16}^1$	-34772.2074	34772.0480	-159.4	AFM	0.3249	0
$Zn_{14}Mo_2O_{16}^2$	-34772.0477	34772.1343	86.6	FM	0.4566	3.00280
$Zn_{14}Mo_2O_{16}^3$	-34772.3354	34772.4861	150.7	FM	0.6136	3.00540



由表 4 可知, 当掺杂 Mo-Mo 间距为 0.3249 nm 时, 体系  $\text{Zn}_{14}\text{Mo}_2\text{O}^1$  超胞模型 FM 设置的总能量约为  $-34772.0480$  eV, 掺杂体系 AFM 设置的总能量约为  $-34772.2074$  eV, 二者的总能量之差  $\Delta E = (E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}})/2 = 79.7$  meV, 掺杂体系总磁矩为零, 表现为掺杂体系为反铁磁性; 当掺杂 Mo-Mo 间距为 0.4566 nm 时, 体系  $\text{Zn}_{14}\text{Mo}_2\text{O}^2$  超胞模型 FM 设置的总能量约为  $-34772.1343$  eV, 掺杂体系 AFM 设置的总能量约为  $-34772.0477$  eV, 二者的总能量之差  $\Delta E = (E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}})/2 = 43.1$  meV; 掺杂体系总磁矩为  $3.00280 \mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{B}}$  称为玻尔磁子, 掺杂体系表现为铁磁性; 当掺杂 Mo-Mo 间距分别为 0.6136 nm 时, 体系  $\text{Zn}_{14}\text{Mo}_2\text{O}^3$  超胞模型 FM 设置的总能量约为  $-34772.4861$  eV, 掺杂体系 AFM 设置的总能量约为  $-34772.3354$  eV, 二者的总能量之差  $\Delta E = (E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}})/2 = 75.35$  meV; 掺杂体系总磁矩为  $3.00540 \mu_{\text{B}}$ , 掺杂体系表现为铁磁性. 计算结果表明, 当双掺 Mo-Mo 间距最近时, 掺杂体系磁矩淬灭; 当双掺 Mo-Mo 间距较近或较远时, 掺杂体系有一定磁矩, Mo-Mo 间距越大, 掺杂体系磁矩越大, 但是差别不是很大. 而且, 由平均场近似所给出稀磁半导体 (DMS) 的居里温度 ( $T_{\text{C}}$ ) 可近似表示为 [33]

$$k_{\text{B}}T_{\text{C}} = 2\Delta E/3, \quad (6)$$

其中,  $k_{\text{B}}$  为玻尔兹曼常数,  $T_{\text{C}}$  是估算 DMS 的居里温度,  $\Delta E$  是每磁性过渡金属原子 AFM 与 FM 之间的能量差. 从 (6) 式可见,  $\Delta E$  越大,  $T_{\text{C}}$  越大. 把  $\Delta E = 43.1$  meV 或  $75.35$  meV 分别代入 (6) 式中, 得出掺杂体系居里温度分别为 431 K 和 753.5 K. 计算结果表明, 掺杂体系能够实现铁磁性室温以上的要求.

### 3.8 电子非自旋极化体系导电性能的分析

由于体系的导电性能只与自由度电荷有关, 所以研究体系的导电性能时, 采用电子非自旋极化处理.

#### 3.8.1 有效质量和电子浓度分析

电子非自旋极化处理的条件下, 未掺杂 ZnO 单胞,  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  超胞的能带结构分布如图 6 (a)—(c) 所示. 由图 6 (a) 可知, 未掺杂 ZnO 单胞的带隙约为 0.73 eV, 计算结果与文献 [34] 的结果相一致, 而小于实验测量值

3.40 eV, 这是 GGA 近似带来的影响 [35]. 由于本文比较相对值的变化, 计算带来的误差不影响计算结果的讨论.

$\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  超胞的带隙宽度分别为 0.54 eV 和 0.69 eV. 由此可知, Mo 掺杂量为 2.08 at%—3.13 at% 时, 掺杂量越增加, 掺杂体系的带隙变窄先增加后减弱, 这与 3.3 节中带隙的变化规律相符合, 即与 Mo 掺杂量越增加, 掺杂体系带隙变窄先增加后减弱相符合.

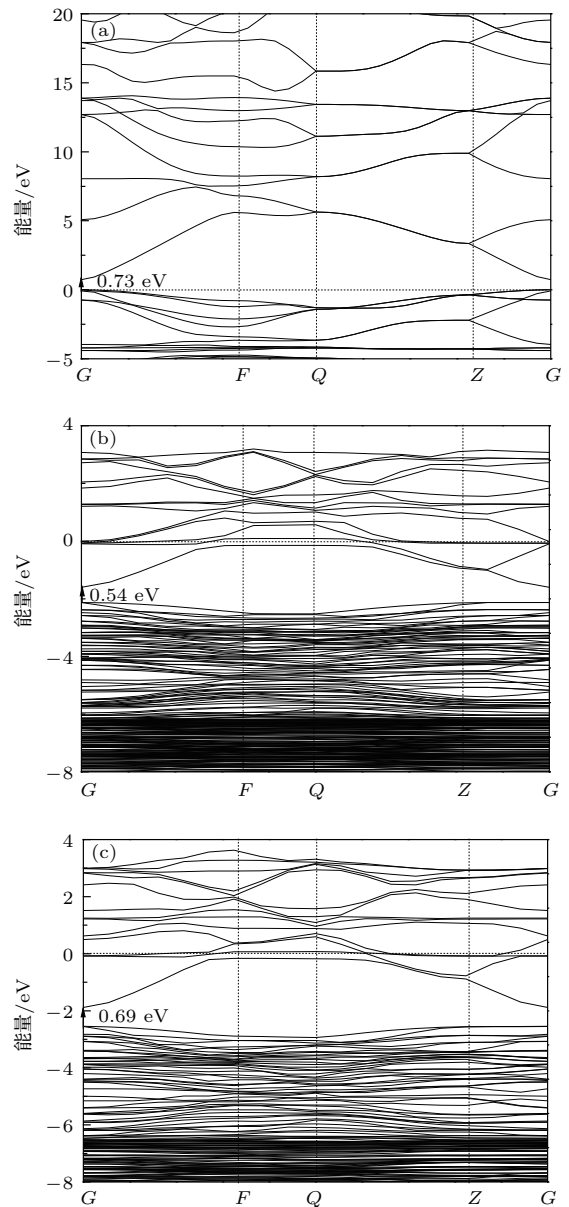


图 6 电子非自旋极化体系能带结构分布 (a) ZnO; (b)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ ; (c)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$   
 Fig. 6. Band structure under the condition of un-spin: (a) ZnO; (b)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ ; (c)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$ .

根据电子有效质量的表达式

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \frac{d^2 E(\boldsymbol{\kappa})}{d\boldsymbol{\kappa}^2}, \quad (7)$$

式中,  $m_n^*$  为导带底电子有效质量,  $\boldsymbol{\kappa}$  为波矢,  $E(\boldsymbol{\kappa})$  为波矢  $\boldsymbol{\kappa}$  处所对应的能量,  $\hbar$  为普朗克常数. 根据 (7) 式分别计算得出, 沿  $G \rightarrow Z(0, 0, 1)$  面  $c$  轴方向和沿  $G \rightarrow F(0, 1, 0)$  面垂直于  $c$  轴方向,  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  超胞的电子有效质量如表 5 所列. 根据平均电子有效质量 (8) 式, 分别计算得出  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  超胞的导带底平均电子有效质量,

$$1/m_n^* = (1/3)(1/m_a^* + 2/m_b^*), \quad (8)$$

结果见表 5. 从表 5 可以看出, Mo 掺杂量越增加, 掺杂体系的平均电子有效质量越减小.

表 5  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  的电子有效质量

Table 5. The electron effective mass of  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  and  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$ .

模型	沿轴方向	$m_e^*/m_o$	平均值 $\bar{m}_e^*/m_o$
$\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$	$m_{a1}(\parallel c)$	0.36	0.25
	$m_{b1}(\perp c)$	0.22	
$\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$	$m_{a2}(\parallel c)$	0.26	0.22
	$m_{b2}(\perp c)$	0.20	

电子非自旋极化的条件下,  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  超胞的总态密度分布如图 7 所示.

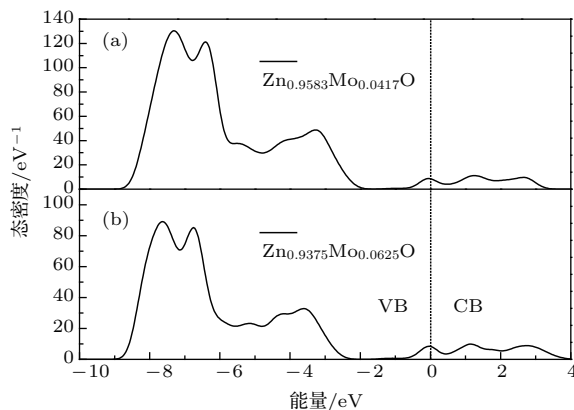


图 7 电子非自旋极化体系态密度分布 (a)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ ; (b)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$

Fig. 7. The partial density of states under the condition of un-spin: (a)  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ ; (b)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$ .

根据图 7 (a) 和图 7 (b) 的总态密度分布曲线, 分别将导带底到费米能级之间进行积分运算, 再除以几何优化后的掺杂体系的总体积, 得到  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  超胞的电子浓度, 分别约为  $n_1 = 7.66 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  和  $n_2 = 6.22 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . 结果表明, Mo 掺杂量为 2.08 at%—3.13 at% 时, 掺杂量越增加, 掺杂体系电子浓度越减小. 计算结果与实验结果 [36] 变化趋势相符合.

### 3.8.2 迁移率和电导率分析

根据电子迁移率的表达式

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m_n^*}, \quad (9)$$

式中,  $\mu_i$  是电子迁移率,  $q$  是基本电荷量,  $\tau_i$  是弛豫时间, 且有  $\tau_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}$ , 由此,  $\tau_i$  与电离杂质浓度  $N_i$  成反比, 与  $T^{2/3}$  成正比. 将基本电荷量、电离杂质浓度、电子有效质量的数值代入 (9) 式中, 计算得出  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  的电子迁移率比值约为  $\mu_1/\mu_2 \approx 1.31$ . 结果表明, Mo 掺杂量为 2.08 at%—3.13 at% 时, 掺杂量越增加, 掺杂体系电子迁移率越减小. 计算结果与实验结果 [36] 变化趋势相符合.

根据电子电导率的表达式

$$\delta_i = n_i q \mu_i, \quad (10)$$

式中,  $\delta_i$  为电导率, 把已知数据代入 (10) 式中, 计算得出  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  超胞的电子电导率比值约为  $\delta_1/\delta_2 \approx 1.61$ . 结果表明, Mo 掺杂量为 2.08 at%—3.13 at% 时, 掺杂量越增加, 掺杂体系电子电导率越减小, 电阻率越增加. 这与实验结果 [36] 变化趋势相符合. 这在低温的环境条件下, 设计和制备新型 Mo 掺杂 ZnO 中, 获得新型半导体材料可以应用在低温端的温差发电功能材料有一定的理论指导作用.

## 4 结 论

用第一性原理研究了不同 Mo 掺杂量对 ZnO 的光电磁性能的影响, 得出如下结论.

1) Mo 掺杂量原子分数为 2.08 at%—3.13 at% 时, 掺杂量越增加, 掺杂体系的体积越增加, 总能量越高, 稳定性越下降, 形成能越高, 掺杂越难, 所有掺杂体系均转化为 n 型简并化半导体, 掺杂体系带隙均变窄, 吸收光谱均红移, 同时发现掺杂量

越增加, 掺杂体系带隙变窄越减弱, 吸收光谱红移越减弱. 计算结果与实验结果<sup>[13]</sup>变化趋势相符合.

2) Mo 掺杂量原子分数为 2.08 at%—3.13 at% 时, 掺杂体系均表现为铁磁性, 磁性主要来自于 Mo-4d 轨道与 O-2p 轨道杂化耦合交换作用. 研究发现, 掺杂体系铁磁性的居里温度在室温以上, 并且 Mo 掺杂量越增加, 掺杂体系磁矩越减小, 变化趋势与类似的同主族过渡金属 Cr 掺杂 ZnO 的实验结果<sup>[32]</sup>相符合.

3) Mo 掺杂量原子分数为 2.08 at%—3.13 at% 时, 掺杂量越增加, 掺杂体系电子有效质量越减小, 掺杂体系电子浓度越减小, 电子迁移率越减小, 电子电导率越减小. 计算结果与实验结果<sup>[36]</sup>变化趋势相符合.

## 参考文献

- [1] Rai R C 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 153508
- [2] Li Z X, Rong Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 107703
- [3] Wu M Y, Yu S H, Chen G H, He L, Yang L, Zhang W F 2015 *Appl. Surf. Sci.* **324** 791
- [4] Wu Y H, Li C P, Li M J, Li H J, Sheng X, Wu X G, Yang B H 2016 *Ceram. Int.* **42** 10847
- [5] Ma D W, Wang Z, Cui H T, Zeng J, He C Z, Lu Z S 2016 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **224** 372
- [6] Soumahoro I, Colis S, Schmerber G, Leuvrey C, Barre S, Ulhaq-Bouillet C, Muller D, Abd-lefdil M, Hassanain N, Petersen J, Berrada A, Slaoui A, Dinia A 2014 *Thin Solid Films* **566** 61
- [7] Umar K, Aris A, Parveen T, Jaafar J, Majid Z A, Reddy A V B, Taliba J 2015 *Appl. Catal. A: Gen.* **505** 507
- [8] Boukhachem A, Ouni B, Karyaooui M, Madani A, Ch-tourou R, Amlouk M 2012 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **15** 282
- [9] Wu C G, Shen J, Ma J, Wang S, Zhang Z J, Yang X L 2009 *Semicond. Sci. Technol.* **24** 125012
- [10] Gokulakrishnan V, Parthiban S, Jeganathan K, Ramamurthi K 2011 *Ferroelectrics* **423** 126
- [11] Wang Y F, Zhang X D, Meng X D, Cao Y, Yang F, Nan J Y, Song Q G, Huang Q, Wei C C, Zhang J J 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145** 171
- [12] Ravichandran K, Anbazhagan A, Baneto M, Dineshbabu N, Ravidhas, Muruganandam G 2016 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **41** 150
- [13] Yu C L, Yang K, Shu Q, Yu J C, Cao F F, Li X, Zhou X C 2012 *Sci. China. Chem.* **55** 1802
- [14] Mekki A, Tabet N 2014 *Acta Phys. Pol. A* **125** 365
- [15] Guo S Q, Hou Q Y, Zhao C W, Zhang Y 2014 *Chem. Phys. Lett.* **614** 15
- [16] Foreman J V, Simmons J G, Baughman W E, Liu J, Everitt H O 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 133513
- [17] Mapa M, Thushara K S, Saha B, Chakraborty P, Janet C M, Viswanath R P, Nair C M, Murty K V G K, Gopinath C S 2009 *Chem. Mater.* **21** 2973
- [18] Srinivasarao K, Srinivasarao G, Madhuri K V, Murthy K K, Mukhopadhyay P K 2013 *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **2013** 684730
- [19] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabsanu M D, Teodorescu V S 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 675
- [20] Li M, Zhang J Y, Zhang Y 2012 *Chem. Phys. Lett.* **527** 63
- [21] Na P S, Smith M F, Kim K, Du M H, Wei S H, Zhang S B, Limpijumngong S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [22] Feng Y, Huang B J, Li S S, Zhang B M, Ji W X, Zhang C W, Wang P J 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 6993
- [23] Roth A P, Webb J B, Williams D F 1981 *Solid. State. Commun.* **39** 1269
- [24] Shi J L, Ma H, Ma G H, Ma H L, Shen J 2008 *Appl. Phys. A* **92** 357
- [25] Jayabharathi J, Karunakaran C, Kalaiarasi V, Ramathanan P 2014 *J. Photoch. Photobio. A* **295** 1
- [26] Harun K, Mansor N, Yaakob M K, Taib M F M, Ahmad Z A, Mohamad A A 2016 *J. Sol. Gel.Sci. Technol.* **80** 56
- [27] Qu L F, Hou Q Y, Xu Z C, Zhao C W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 157201 (in Chinese) [曲灵丰, 侯清玉, 许镇潮, 赵春旺 2016 物理学报 **65** 157201]
- [28] Liu 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]
- [29] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [30] Gu X Q, Zhu L P, Ye Z Z, Ma Q B, He H P, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 343
- [31] Pickett W E, Moodera J S 2001 *Phys. Today* **54** 39
- [32] Abdel-Baset T A, Fang Y W, Duan C G, Abdel-Hafiez M 2016 *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** 1937
- [33] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovský J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633
- [34] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [35] Robertson J, Xiong K, Clark S J 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 2054
- [36] Ravichandran K, Anbazhagan A, Dineshbabu N, Ravidhas C 2015 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **26** 7649

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

Jia Xiao-Fang<sup>1)</sup> Huo Qing-Yu<sup>1)2)†</sup> Zhao Chun-Wang<sup>1)3)</sup>

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

2) (Key Laboratory of Thin Films and Coatings of Inner Mongolia, Hohhot 010051, China)

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

( Received 20 September 2016; revised manuscript received 28 December 2016 )

## Abstract

The experimental results of red-shift and blue-shift in absorption spectrum of Mo-doped ZnO are in mutual contradiction, and this phenomenon has not been explained rationally so far. For explaining this phenomenon, we analyze the energy band structure, state density, and absorption-spectrum distributions for each of  $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mo}_{0.0417}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mo}_{0.0625}\text{O}$  and  $\text{Zn}_{14}\text{Mo}_2\text{O}$  by first-principles calculation. The results show that within a limited doping amount range of 2.08 at%–3.13 at%, the higher Mo doping amount results in higher doping system volume, higher formation energy, lower system stability, and more difficult to dope. Meanwhile, all doping systems are converted into n-type degenerate semiconductors. Compared with the band gap of pure ZnO, the band gap of each doping system becomes narrow and the absorption spectrum shows red-shift. The higher the Mo doping amount, the weaker the narrowing of band gap becomes and the weaker the red-shift in absorption spectrum as well as the lower the electronic effective mass and the lower the electronic concentration; the lower the electronic mobility, the lower the electronic conductivity is; the lower the electronic magnetic moment is. The Curie temperature of doping system can reach a temperature higher than room temperature.

**Keywords:** Mo doped ZnO, first principals, absorption spectrum, electronic conductivity

**PACS:** 74.20.Pq, 74.25.Gz, 78.47.db

**DOI:** [10.7498/aps.66.067401](https://doi.org/10.7498/aps.66.067401)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61366008, 61664007, 11672175).

† Corresponding author. E-mail: [by0501119@126.com](mailto:by0501119@126.com)