

doi:10.3788/gzxb20174609.0916004

用 GGA+U 法研究稀土掺杂对 ZnO 电子结构 磁性和光学性质的影响

杨志怀^{1,2}, 张云鹏¹, 许强², 张美光², 张蓉³

(1 西安理工大学 材料与工程学院, 西安 710048)

(2 宝鸡文理学院 物理与光电技术学院, 陕西 宝鸡 721016)

(3 西北工业大学 理学院, 西安 710072)

摘 要:基于自旋密度泛函理论框架下的广义梯度近似平面波模守恒赝势方法, 确定了准确计算 Zn₁₆O₁₆ 超晶胞各原子对应的 U 值; 通过计算形成能和化学键的布局分析了掺杂结构的稳定性; 通过原子电荷布局 and 自旋电子态密度的计算分析了掺杂结构的能带结构和磁性状态; 讨论了各稀土原子掺杂对 ZnO 吸收光谱的影响. 结果表明: 稀土元素的引入使晶格膨胀, Zn-O 键最长键增大而最小键减小, 导致氧四面体畸变; Y/La/Ce 掺杂的 ZnO 具有亚铁磁性, Th 掺杂 ZnO 则呈弱铁磁性, Ac 掺杂 ZnO 为顺磁体; 稀土元素使 ZnO 的价带和导带下移, 费米能级进入导带, 增强了体系的电导率; Y/La/Ac 掺杂对 ZnO 带隙宽度的影响较小, 吸收光谱略微蓝移, 而 Ce/Th 掺杂则有效提升了 ZnO 对可见光的吸收.

关键词: 电子结构; 磁性; 光学性质; 密度泛函理论; 稀土掺杂 ZnO

中图分类号: TQ626; TQ630; O436.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4213(2017)09-0916004-10

GGA+U Study on the Effects of Electronic Structures, Magnetic and Optical Properties of ZnO Doped with Rare Earth

YANG Zhi-huai^{1,2}, ZHANG Yun-peng¹, XU Qiang², ZHANG Mei-guang², ZHANG Rong³

(1 School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2 Institute of Physics & Optoelectronics Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji, Shaan'xi 721016, China)

(3 Science College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Based on the first-principles plane-wave norm conserving pseudopotential of the spin-polarized density functional theory(DFT), we determined the U value of each atom for the Zn₁₆O₁₆ supercell via the method of generalized gradient approximation(GGA+U). The stability of the mixed structure is analyzed by calculating the formation energy and chemical bond Population. The energy band structure and the magnetic state of each doped structure is analyzed by calculating the atomic charge Population and spin electronic state density. Finally The effects of each rare earth element on the absorption spectrum of ZnO are discussed. The calculated results show that the lattice is expanded by the introduction of rare earth elements, the longest Zn-O bond increases and the shortest Zn-O bond decreases, which leads to distortion of oxygen tetrahedron. Y/La/Ce doped ZnO possesses ferrimagnetism, Th doped ZnO exhibits weak ferromagnetism, and Ac doped ZnO is paramagnetic body. Rare earth elements make the valence band and conduction band of ZnO down, make Fermi energy level enter the conduction band, and meanwhile enhance the conductivity of the system. The effect of Y/La /Ca doping on the ZnO band-gap is small, and the absorption spectrum is slightly blue-shifted, while visible light absorption coefficient of

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 11547247, 11704007)、陕西省科技攻关计划项目(No. 2014K08-17)、陕西省科学技术研究发展计划项目(Nos. 2016JM1012, 2016JM1016)、陕西省教育厅科研计划项目(No. 15JK1043)、宝鸡市科技攻关计划项目(No. 14GYGG-5-2)和宝鸡文理学院重点科研项目(Nos. ZK16033, YK1615)资助

第一作者: 杨志怀(1967-), 男, 副教授, 博士研究生, 主要研究方向为计算材料. Email: yzhihuai@163.com

导师(通讯作者): 张云鹏(1963-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为材料成型的计算机模拟. Email: ypzhang@xaut.edu.cn

收稿日期: 2017-03-01; 录用日期: 2017-07-05

ZnO is effectively improved because Ce/Th is doped.

Key words: Electronic structure; magnetic; Optical properties; Density functional theory; Rare earth-doped ZnO

OCIS Codes: 160.4670; 160.5690; 000.3860; 230.0250; 230.2090; 260.1180; 300.1030

0 引言

ZnO 是一种室温下带隙宽度为 3.37 eV 的直接宽带隙半导体材料^[1], 激子结合能为 60 meV, 具有价格便宜、原材料丰富和无毒副作用等优势, 是一种在短波长光电子器件领域具有良好的发展潜力的光电材料, 尤其是 ZnO 室温光抽运紫外受激辐射现象^[2-3]被报导后, 引起了国内外科技工作者的广泛关注, 成为继短波长半导体材料 GaN 之后新的研究热点。

目前, 人们主要通过给 ZnO 掺杂不同类型的元素对其进行改性. 对 ZnO 掺入 N^[4]、P^[5]、As^[6]、Sb^[7] 和 H^[8] 等受主杂质可以使其由通常的 n 型半导体变为导电性能较好的 p 型; 掺入 Fe、Co、Ni、Mn、Cu 和 Ag 等过渡金属元素的 ZnO 则转换为良好的磁性材料^[9-12]; 稀土元素由于具有独特的电子结构, 目前已成为 ZnO 掺杂体系研究的重点. Bhushan 等^[13]制备了掺杂 Dy、Yb、Nd、Pr、Gd、La、Sm、Er 等稀土元素的 ZnO 薄膜, 发现由于稀土离子的注入使 ZnO 薄膜的发光光谱的峰值均发生了不同的移位, 其强度也发生了改变, 与 Ilican 等^[14]的实验结果一致; Lang 等^[15]通过共掺稀土 Eu、Er 发现 ZnO 薄膜蓝光发射峰的强度随着 Er 含量的增加而增加; Minami 等^[16]利用实验方法研究了稀土元素 (Sc、Y) 掺杂 ZnO, 发现导电性增强且为 n 型掺杂; Kaur 等^[17]和 Alam 等^[18]通过实验方法研究了 Y 掺杂 ZnO 的光电学特性, Wu 等^[19]计算了 Y、La 掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质, 发现掺杂后体系的形成能减小, 稳定性变强, 带隙展宽, 费米能级进入导带中, 体系呈金属性; Li 等^[20]计算了 Er、Gd 两种稀土元素掺杂的 ZnO 结构, 发现稀土离子使费米能上移, 增强了对可见光的吸收。

本文采用第一性原理方法, 选择用稀土元素 (Y、La、Ce、Ac、Th) 来对 ZnO 晶体进行掺杂计算, 并对其微观机理进行了细致的分析, 对稀土掺杂 ZnO 前后晶体的能带、电子态密度和光学性质进行了对比研究, 初步揭示了通过 ZnO 掺杂稀土元素改变光电性质的内在原因, 为实验工作提供了理论参考。

1 模型构建及计算方法

1.1 模型的构建

热力学稳定的 ZnO 晶体是六方纤锌矿型结构, 空间群为 $P6_3mc$, 对称性为 C_{6v}^4 , 晶格常数实验值 $a = b = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其 c/a 为 1.602, 比理想六角柱密堆积结构的 1.633 稍小. c 轴方向 Zn-O 键长为 0.1993 nm, 其他方向为 0.1973 nm, 晶胞由氧和锌各自构成的六角密堆积结构反向套构而成. Zn 原子位于 4 个相邻 O 原子形成的四面体中心, 即形成 ZnO₄ 四面体结构, O 原子的排列情况与 Zn 相似。

本文计算 ZnO 晶体的结构采用 $(2 \times 2 \times 2)$ 的超晶胞 $Zn_{16}O_{16}$. 稀土元素 (Y、La、Ce、Ac、Th) 的掺杂结构是在超晶胞结构中用一个稀土原子替代一个 Zn 原子, 其掺杂浓度均为 6.25%, 结构如图 1 所示。

1.2 计算方法

本文使用 Materials Studio 软件下的 CASTEP 模块中自旋密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 框架下的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA+U) 平面波模守恒赝势方法, 用 PBE 泛函来描述电子的交换-相关能, 对纯超晶胞 $Zn_{16}O_{16}$ 和掺杂结构 $Zn_{15}REO_{16}$ 模型分别进行了几何结构

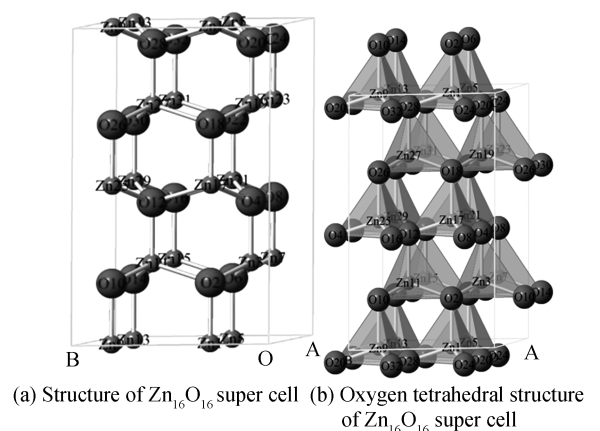


图 1 ZnO 的晶体结构
Fig.1 The structure of ZnO

优化和能量计算.

在几何结构优化和能量计算时,平面波能量的精度设置为 2.0×10^{-6} eV/atom;作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm;公差偏移为 1.0×10^3 nm;内应力不大于 0.05 GPa. 布里渊区 K 点分别设置为 $6 \times 6 \times 3$. 平面波截断能半径设置为 750 eV. 其次,由于单纯的广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)无法用来精确地描述过渡族元素包含的 d 态电子的和局域化的氧元素 p 态电子. 为此,我们在模型中通过 Hubbard 参数 U (排斥能)来描述这种强相关作用,即用 GGA+ U 方法来描述包含过渡族金属和局域化氧原子的化合物的电子结构.

结构优化和性质计算中,对电子均采用自旋极化处理,用于构建赝势的价电子组态分别为 $\text{Zn}3d^{10}4s^2$, $\text{O}2s^22p^4$, $\text{Y}4d^15s^2$, $\text{La}5d^16s^2$, $\text{Ce}4f^15s^25p^65d^16s^2$, $\text{Ac}6d^17s^2$ 和 $\text{Th}6s^26p^66d^27s^2$. 本文在对所有模型进行几何结构优化的基础上,计算了电子结构和光学性质,最后对结果进行分析和讨论.

1.3 U 值的确定

由于通常传统的 GGA 方法计算电子结构低估了金属氧化物的带隙宽度,本文采用 GGA+ U 的方法进行修正带隙^[10],尝试用不同的 U 值对晶胞 ZnO 进行结构优化和能带计算,结果如表 1 所示.

综合比较表 1 中的计算结果,发现体系中 Zn-3d 态和 O-2p 态的 U 值分别取 $U_{\text{Zn}} = 10.0$ eV, $U_{\text{O}} = 7.85$ eV 时,结构参数和带隙宽度与文献[1]的实验结果非常接近.

表 1 U 值对 ZnO 带隙宽度及结构参数的影响

Table 1 Effect of U - value on the band - gap and structural parameters of ZnO

$U_{\text{Zn}3d}$	$U_{\text{O}2p}$	$a = b$ (nm)	c (nm)	E_g (eV)
0	0	0.328 8	0.530 8	0.735
0	5.0	0.341 4	0.547 1	0.850
10	4.0	0.338 2	0.540 6	2.164
10	6.0	0.336 9	0.537 9	2.794
10	7.8	0.335 7	0.536 1	3.360
10	7.85	0.335 2	0.537 4	3.369
10	7.86	0.335 2	0.537 3	3.373
10	7.9	0.335 7	0.536 0	3.391
10	8	0.335 6	0.535 9	3.408
10.5	8.5	0.335 3	0.535 4	3.595
12	0	0.342 0	0.546 8	0.940

2 结果分析与讨论

2.1 晶格结构和稳定性分析

为了研究稀土掺杂对超晶胞体系结构和稳定性的影响,对 6 种模型分别进行了几何结构优化,表 2 给出了各体系折合后的晶格结构参数.由计算结果可知,得益于纯 ZnO,本文的计算结果与相应的实验结果非常一致, c/a 的误差仅为 0.624%,说明本文所用计算方法及参数设置合理,结果可靠.

晶体结构的稳定性通常用形成能来反映^[10],即

$$E_{\Delta} = E_{\text{ZnO:RE}} - E_{\text{ZnO}} - nE_{\text{RE}} + m\mu_{\text{ZnO}}^{\text{Zn}} \quad (1)$$

式中 E_{ZnO} 与 $E_{\text{ZnO:RE}}$ 表示稀土掺杂前后 $\text{ZnO}(2 \times 2 \times 2)$ 体系的总能量; E_{RE} 与 $\mu_{\text{ZnO}}^{\text{Zn}}$ 表示稀土原子及 Zn 原子基态的能量(稀土原子的基态能量分别取:六角密堆积(hcp) Y、La 晶体总能量的 1/2、1/4,面心立方结构 Ce、Ac、Th 晶体总能量的 1/4; Zn 原子基态能量取六角密堆积(hcp) $\text{ZnO}(2 \times 2 \times 2)$ 超晶格中 Zn 的化学势); n, m 分别表示掺入的稀土原子个数和被替换的 Zn 原子个数(本文中 $m = n = 1$). 式(1)反映了掺杂前后体系的能量差, $E_{\Delta} > 0$ 表示掺杂体系不能稳定存在, $E_{\Delta} < 0$ 表示体系可以稳定存在, E_{Δ} 越小,掺杂体系越稳定.由表 2 中 E_{Δ} 的计算结果看出,按照 Ac、La、Th、Y、Ce 的顺序掺杂体系的结构越来越稳定.

从掺杂前后 Zn-O 键长的变化可以看出,RE 元素掺入后, Zn-O 键长的最大值更大,最小值更小,表明 ZnO 晶格出现畸变.这主要是由于 RE 离子半径大于 Zn^{2+} 离子半径, RE 掺杂后 ZnO 晶格被拉伸,而离子

半径 $R_{Ac} > R_{La} > R_{Ce} > R_Y > R_{Th}$, 因此, Ce 掺杂时晶格拉伸最弱, Ac 掺杂时晶格拉伸更为剧烈. 根据文献 [24] 的报道, 这种晶格畸变会导致 ZnO_4 四面体正负电荷中心分离, 出现位移极化产生内部偶极矩, 同时晶格拉伸也有利于晶界缺陷态的形成从而提高材料的比表面积^[25].

这种位移极化偶极矩产生的局域电势差和晶界形成的缺陷能级均有利于光生空穴-电子对的分离, 从而提高材料的光催化活性. 另一方面, RE 元素掺杂后 Zn-O 键最小值变小也预示掺杂结构禁带宽度应该变小, 这在后面能带结构的讨论中也得到验证.

表 2 不同掺杂超晶胞 $Zn_{15}REO_{16}$ 的结构参数
Table 2 Structural parameters of $Zn_{15}REO_{16}$ with different doping

ZnO : RE		pure	Y	La	Ce	Ac	Th
Lattice parameter	$a / \text{\AA}$	8.5	6.810 3	6.830 9	6.826 9	6.849 7	6.851 4
	$b / \text{\AA}$	6.698 9	6.810 3	6.830 9	6.827 1	6.849 2	6.851 8
	$c / \text{\AA}$	10.746 8	10.808 9	10.772 1	10.882 6	10.500 6	10.770 5
Formation energy	E_{Δ} / eV		0.514 5	-2.925 7	2.373 5	-7.239 2	-0.718 0
Ground State Energy	E / eV	-27 502.51	-26 258.77	-26 257.15	-27 265.53	-26 261.49	-27 203.85
Chemical bond	Zn-O/ \AA (S)	2.038 3	2.031 6	2.031 2		2.012 7	2.019 3
	Zn-O/ \AA (L)	2.043 8	2.129 4	2.162 3	2.035 3	2.397 8	2.218 5
	RE-O/ \AA		2.169 5	2.208 7	2.126 82.178	2.235	2.195 1
	Spin	0.00	-0.58	-0.05 6	-0.52	0.00	0.00
	Population	0.357 5	0.332 0	0.329 8	0.321 4	0.328 2	0.314 5
Integrated spin density/ μ_B		8.23E-13	2.000 0	2.000 0	4.0000	-7.492E-5	-0.432 2
Integrated Spin Density / μ_B		2.57E-5	2.010 53	2.010 66	4.292 4	2.28E-4	0.618 6

2.2 原子轨道电荷及自旋分析

为了比较 RE 掺杂对 ZnO 体系原子轨道及自旋的影响, 计算了 RE 掺杂前后 ZnO 体系超晶胞的轨道电荷布局分布, 结果如表 3 所示.

表 3 不同掺杂超晶胞 $Zn_{15}REO_{16}$ 的轨道电荷
Table 3 Orbital charge population of different doped $Zn_{15}REO_{16}$ super cell

Species	Ion	s	p	d	f	Spin (hbar/2)
$Zn_{16}O_{16}$	O	1.830 0	5.130 0	0.00	0.00	0.000 0
	Zn	0.350 0	0.700 0	9.99	0.00	0.000 0
$Zn_{15}YO_{16}$	O	1.840 0	5.113 1	0.00	0.00	0.011 3
	Zn	0.398 0	0.680 7	9.99	0.00	0.044 0
	Y	0.450 0	0.100 0	1.18	0.00	0.140 0
$Zn_{15}LaO_{16}$	O	1.841 3	5.112 5	0.00	0.00	0.011 9
	Zn	0.409 3	0.700 7	9.99	0.00	0.038 0
	La	0.300 0	-0.410	1.36	0.00	0.240 0
$Zn_{15}CeO_{16}$	O	1.838 1	5.112 5	0.00	0.00	0.010 6
	Zn	0.402 0	0.678 7	9.99	0.00	0.041 3
	Ce	2.420 0	6.090 0	1.10	1.10	1.210 0
$Zn_{15}AcO_{16}$	O	1.838 8	5.120 6	0.00	0.00	0.000 0
	Zn	0.397 3	0.706 7	9.99	0.00	0.000 0
	Ac	0.420 0	-0.670 0	1.46	0.00	0.000 0
$Zn_{15}ThO_{16}$	O	1.839 4	5.098 8	0.00	0.00	-0.000 6
	Zn	0.400 7	0.694 7	9.99	0.00	-0.000 7
	Th	2.620 0	6.190 0	1.420	0.54	-0.200 0

由表 3 可以看出, 稀土原子的掺杂, 引起了 O-2s 轨道电荷增加, O-2p 轨道和总电荷数减小; Zn-3d 轨道电荷不变, Zn-4s 和 Zn-3p 轨道电荷都有不同的改变, 而且总电荷量明显减少; 由于 Y、La、Ce 和 Th 原子本身具有自旋磁矩, 使掺杂结构中 O 和 Zn 原子产生了磁矩; 此外, 在 Ce 和 Th 的价电子中出现了 f 电子. 这些将在后面分析自旋电子分波态密度(S-PDOS)分布中进一步获得验证.

2.3 磁性分析

为了讨论 RE(Y/La/Ce/Ac/Th)掺杂 $Zn_{16}O_{16}$ 的磁性状态,我们分别计算了五种稀土离子掺杂后的自旋电子态密度,如图 2 所示。

由图 2 (a)可见, $Zn_{16}O_{16}$ 的价带与导带均由 Zn-4s、Zn-3p 与 O-2p 态杂化构成,其中 Zn-4p 态对导带起主要作用, O-2p 态对价带起主要作用,无论是价带还是导带各种电子上下自旋电子态密度对称,整体上几乎不显示磁性. Y 掺入后如图 2 (b)所示,其 Y-4d 电子态分裂为三部分,绝大部分进入导带,少量出现在价带的 $-14.0 \sim -11.5\text{eV}$ 和 $-10.0 \sim -4.6\text{eV}$ 之间, Y-5s 和 Y-4p 电子主要分裂为两部分,分别位于导带和价带顶部附近. 通过观察费米能级附近发现,价带底附近的 Zn-4s、Zn-3p 态和价带中部 Y-4p 态的上自旋与下自旋电子密度出现偏移,显然,这种电子密度偏移是由价带区的 Y-4p 态电子引起的: Y-4p 电子的上自旋密度与下自旋密度不对称并诱导极化了价带区的 Zn-4s 态与 Zn-3p 态自旋电子,使得费米能级附近的上下自旋态密度出现偏移,也就导致体系产生净磁矩而呈现铁磁性。

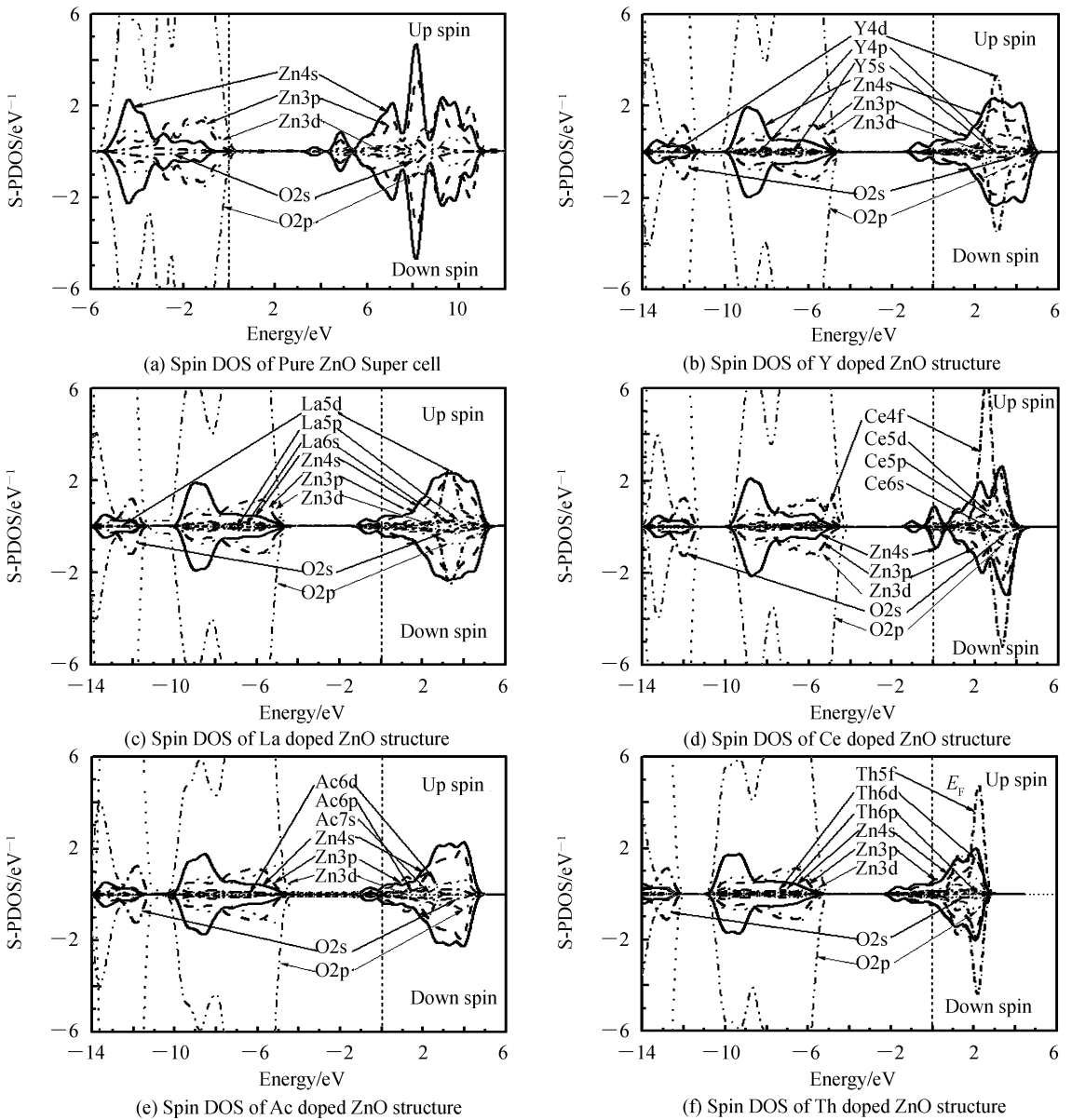


图 2 RE 掺杂 $Zn_{16}O_{16}$ 的自旋态密度
Fig.2 Spin DOS of RE doped $Zn_{16}O_{16}$ Super cell

由图 2 (c)可知, La 掺杂 $Zn_{16}O_{16}$ 的自旋电子态密度在价带也呈现出了较为完整的对称性,费米能级附近自旋电子态密度出现与图 2(b)类似的偏移,也出现了价带底附近的 Zn-4s、Zn-3p 态和价带中部 La-4p 态的上自旋与下自旋电子密度偏移,表示 La 掺入 ZnO 也能产生可观的磁矩. 对比图 2(a)和 2(b)分析,虽然

Y 与 La 同样拥有 d 态电子, 而且 d 电子态密度均大于 p 态电子, 参考其他稀土元素掺杂半导体磁性材料的研究结果^[10,20-21], 可以推断稀土元素中位于费米能级附近的 4p 态电子对磁矩诱导起决定性作用. 而 Y-3d 和 La-4d 态电子的自旋态密度位于导带中部呈对称分布, 且距费米能级较远, 因此稀土元素的 d 态电子对掺杂 ZnO 的磁性几乎没有贡献. 相比之下, 从图 2(e)可以看出, Ac 掺杂 ZnO 后的自旋电子态密度呈现较为完整的对成性, 这是由于 Ac-5f 为空态, Ac-6p 态和 Ac-6d 都呈现很好的对成性并且更靠近费米能级.

由图 2(d)和图 2(f)可以看出, Ce/Th 掺入 ZnO 后的自旋电子态密都有不同程度的偏移. 这是由于 Ce-4f 与 Ce-5p 态以及 Th-5f 和 Th-6p 态在费米能级附近都出现了自旋态密度偏移, 在这种偏移的诱导极化影响下, O-2s 与 O-2p 以及 Zn-4s 与 Zn-3p 的自旋电子态密度出现不同程度偏移, 最终使掺杂体系的电子态均呈现磁性.然而, 必须指出的是:一是 Ce-4f 态本身的自旋极化程度非常高, Ce-4f 态上自旋电子密大于下自旋电子密度, 虽然 Th-5f 态自旋电子密度也出现偏移, 但其上自旋密度与下自旋密度的峰值十分接近;二是 Ce-4f 态下自旋明显向高能方向偏移, 而 Th-5f 与 Th-6p 态下自旋都向低能方向微弱偏移;结果是 Ce-4f 与 Ce-5p 态的诱导极化作用使得使 O-2s 与 O-2p 以及 Zn-4s 与 Zn-3p 的自旋电子态密度发生显著改变, 而 Th-5f 与 Th-6p 态虽然使得 Zn-4s 态的自旋电子密度偏移, 但上下自旋电子密度的峰值却十分接近.

为了确定各掺杂模型总体的磁性状态, 我们分别对各掺杂模型电子自旋磁矩进行了定值计算. 表 2 中分别给出了各模型的电子自旋净磁矩和电子自旋密度的模.

由计算结果可知, 掺 Ac 引起的自旋磁矩极小, 表明 Ac 掺杂的 ZnO 是顺磁体. Th 掺杂引起的自旋磁矩较小, 表明 Th 掺杂的 ZnO 是微弱的顺磁体, 而 Y/La 掺杂时体系出现净磁矩(2.00 μB /2.00 μB), 但其数值小于电子自旋密度的模(2.01054/2.01066 μB), 表明 Y/La 掺杂的 ZnO 具有良好的铁磁性质. 对比发现 Ce 掺杂引起的净磁矩和自旋密度的模最大, 也就表明 Ce 掺杂可以使 ZnO 具有更好的铁磁性质. 因此可以断言, Ce 改性后的 ZnO 是又一具有开发潜质的稀磁半导体材料.

分析认为, 根据泡利不相容原理, Ac-5f 态为空态, 6p 态电子自旋方向相反使得它们诱导的磁矩相互抵消, 而稀土元素的 d 态电子自旋方向两两相反, 导致其对净磁矩的贡献几乎为零. 因此我们推断, 稀土元素 f 轨道和 p 的单电子是诱导极化净磁矩的关键.

2.4 能带结构分析

图 3 给出了未掺杂和各种掺杂模型的能带结构.

从图 3(a)可知, 纯 ZnO 是价带的带顶(B 点)和导带带底(A 点)都在布里渊区里的 Γ 点的直接带隙半导体, 上下自旋电子能级完全重合, 本文计算出的 ZnO($2 \times 2 \times 2$)超晶胞禁带宽度 $E_g = 3.369$ eV, 比文献[8,19-20]的计算结果更接近于实验值, 略小于实验中的测量值 3.37 eV, 这是由于 GGA+U 近似方法参数选取导致的误差. 鉴于本文是对各掺杂模型的计算结果进行相对比较, 这种误差并不影响结果的可靠性.

由图 3(b)可以看出, Y 和 La 掺杂时 ZnO 仍然是价带顶在 Γ 的直接带隙半导体, 但是价带顶和导带底的位置(Γ 点)与未掺杂时相比明显下移, 带隙宽度分别为 $E_g = 3.342$ eV. 对比图 2(b)可知, Y-4p 和 Y-4d 态电子与导带区的 Zn-3p, Zn-3d, O-2s 以及 O-2p 态电子发生轨道杂化, 使导带向低能区移动; 而价带顶主要为 O-2p 态贡献的下自旋能级, 显然这是由价带区 Y-4p 态自旋电子诱导极化引起的. 换句话说, 由于 Y 掺入 ZnO 引起了电子自旋极化, 导致掺杂晶格中出现局域磁场, 电子在局域磁场的影响下出现了能级分裂现象, 结果使费米能降低, 价带顶下移, 禁带宽度减小. 而价带电子发生带间跃迁所需的光子能量减小, 从而提高 ZnO 对可见光的吸收.

如图 3(c)和 3(d)所示, 从 La 和 Ce 掺杂 ZnO 的能带结构都可以明显区分上下自旋能级, 与图 3(a)相比价带顶和导带底能量显著降低, 带隙的宽度分别减小为 3.260 和 3.1924 eV. 说明掺杂离子与 ZnO 导带电子的杂化在破坏了电子的自旋对称性的同时对能带分布产生影响, 需要说明的是, La 掺杂主要是 La 的 5p 和 5d 态电子参与杂化, 由于 5p/5d 态电子轨道分布本身的对称性较高, 使导带电子的上下自旋发生整体偏移, 不同的是, Ce 掺杂除了其 5p 和 5d 态电子之外, 4f 态电子也参与杂化, 由于 4f 态电子轨道自旋极化较高, 在其诱导下价带中部上下自旋电子能级明显偏移, 再次证明 Ce 掺杂 ZnO 为顺磁体, 与文献[17]的实验结果相符.

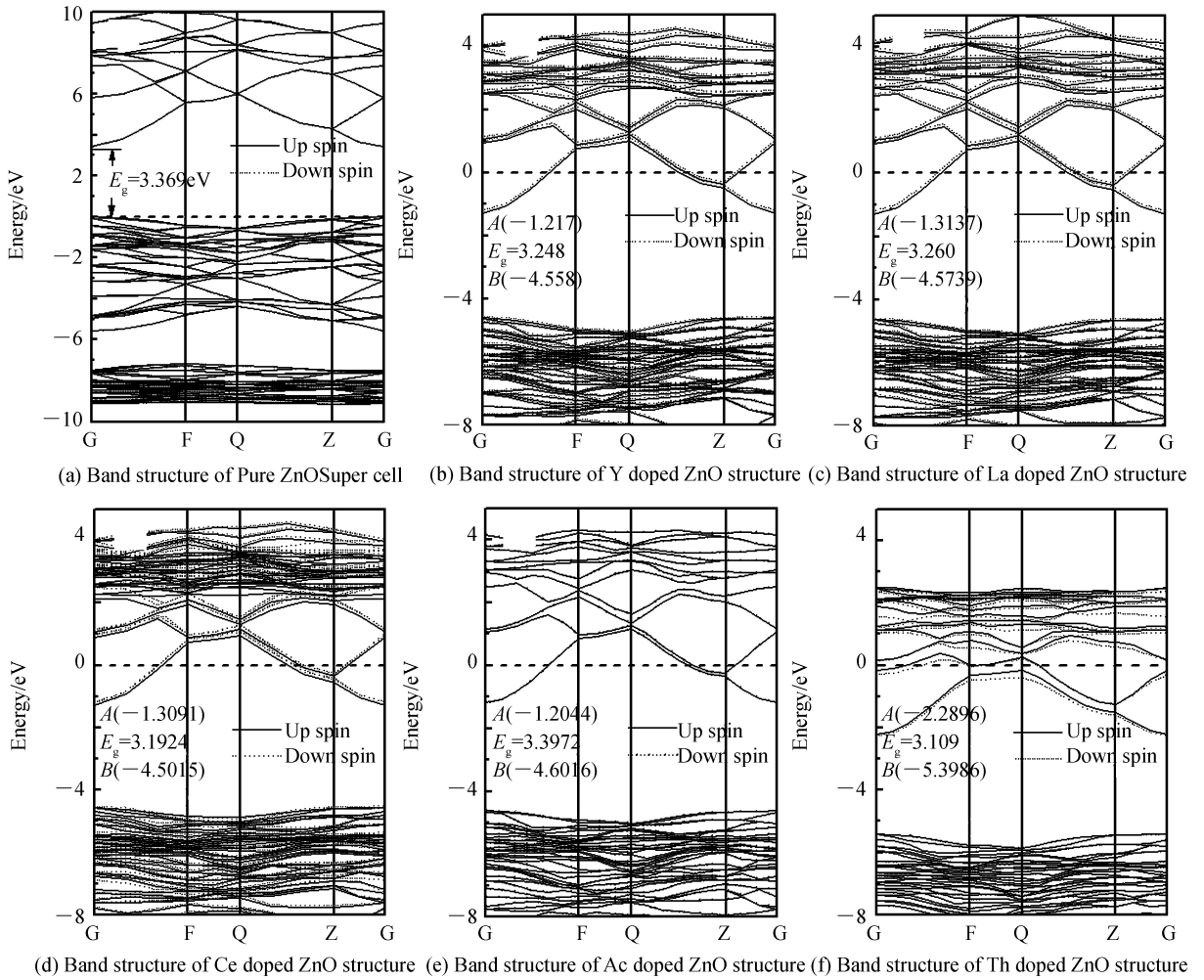


图 3 RE 掺杂 $Zn_{16}O_{16}$ 的能带结构

Fig.3 Band structure of RE doped $Zn_{16}O_{16}$ Super cell

如图 3(e)所示,从 Ac 掺杂 ZnO 的能带结构中无法区分上自旋能级与下自旋能级,也就表示电子自旋并未对能带分布产生影响,再次证明 Ac 掺杂 ZnO 为顺磁体.其禁带宽度略微变小也仅仅是由于 Ac-6p 和 Ac-6d 态与导带区 Zn-3d, O-2p 态的轨道杂化引起了导带下移,由于 Ac-6p 和 Ac-6d 态的局域化程度比较高又主要集中在导带的低能区,因而,导带的顶部主要是 O-2p Zn-4s 和 Zn-3p 电子能级.

对比图 3(f)和图 3(d)可知,由于 Th-5f 态的电子数增多,使得 Th-5f 态电子局域性增强,导致轨道杂化后的导带底(G 点)与之前的掺杂方式相比进一步下移,导带变窄,由于 Th-5f, Th-6p 和 Th-6d 态本身的自旋对成性较高可知, Th 掺杂引起诱导极化的总磁矩不多,但是,与前几种掺杂相反的是上自旋电子的能级向高能方向偏移.且由表 2 可知, Th 掺杂诱导极化的总磁矩是负值.

从图 3 可见,掺杂后费米能级附近出现了由掺杂原子贡献的自由载流子,费米能级进入导带明显提高了掺杂体系的电导率.

需要说明的是,文献[10]报道了 Ag 掺杂使 ZnO 产生磁性而导致自旋能级发生分裂,指出分裂能级会直接影响材料的光催化活性.因此,在讨论掺杂体系的电子结构时,这种自旋分裂能级的影响往往是不可忽视的.然而在之前的一些计算研究中^[19-20],一方面,由于直接利用 GGA 的方法和超软赝势进行计算,使计算出的带隙值远小于实验值,这样得到的基态结构与实际存在偏差;另一方面,常常忽略了稀土或过渡金属掺杂使 ZnO 具有磁性的可能,而没有考虑电子自旋的影响,使得计算方法不够严谨,一些结论未必准确.因此我们认为在一些涉及电子结构的理论计算中,最好利用能量较高的模守恒赝势采用 GGA+U 的方法,选取合适的计算参数,充分考虑电子自旋来确定材料的磁性状态和是否需要考虑电子自旋引起的能级分裂效应,再准确计算基态结构和带隙值,最后才能得到可靠的电子结构和电、光和磁学性质.

与本文对比,文献[19]由于未考虑电子自旋引起能级分裂的影响, Y/La 掺杂后的禁带宽度大于纯 ZnO 的禁带宽度(分别为 0.884, 0.869 和 0.731eV), 导致吸收光谱发生蓝移. 文献[20]亦未考虑自旋能级分裂的影响, 而得出了 Er, Gd 掺杂后 ZnO 的带隙由 0.72 变为 1.16 和 1.18 eV, 吸收边出现蓝移现象. 从文献[21]对 Ce 掺杂 ZnO 光催化活性测试的结果来分析, 文献[19-20]的结论都是不尽合理的. 究其原因, 就是在选择计算方法时不够严谨, 导致计算结果存在误差.

2.5 吸收光谱

在考虑电子自旋条件下, 采用模守恒赝势方法对未掺杂 ZnO 超晶胞以及掺杂后 $Zn_{15}REO_{16}$ 超晶胞的吸收光谱进行了计算, 结果如图 4 所示.

由图 4(a)可见, 未掺杂的 ZnO 的吸收谱吸有三个吸收峰, 分别位于 10.14, 13.07 和 16.53eV 处, 纯 ZnO 的吸收边大约在 3.369eV 处, 刚好对应于价带顶电子跃迁到导带底所需的能量, Y/La/Ac 替位 Zn 掺杂后光吸收边朝高能方向移动出现蓝移现象, 分析认为, 由于纯 ZnO 是 n 型半导体, 掺杂离子提供的高浓度载流子自旋极化引起的能级分裂, 使费米能级进入导带, 导带中费米能级以下的能级是电子填充的, 只能使价带顶附近的电子向导带中费米能级以上的空带跃迁, 而无法向导带底跃迁, 导致吸收边蓝移, 与文献[21-23]的实验结果相符.

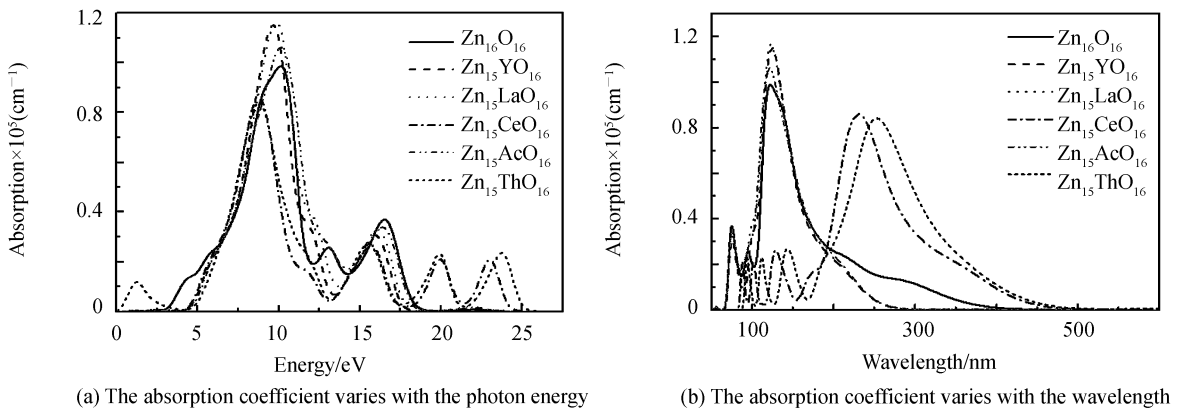


图 4 RE 掺杂 $Zn_{16}O_{16}$ 的吸收系数

Fig.4 Absorption coefficient of RE doped $Zn_{16}O_{16}$ Super cell

Y/La/Ac 掺杂 ZnO 的第一吸收峰和吸收跨度要比纯净 ZnO 大, 吸收峰主要来源于价带激发态的电子向导带的跃迁, 而吸收峰的增大表明了由于稀土元素的掺入使得这种跃迁过程的加强. 纯净 ZnO 对能量在 18.75 eV 以上的光子几乎不再吸收, 而掺杂体系还存在着不同程度的吸收, 这是由于稀土元素的掺杂显著地改善了 ZnO 对高能光子的吸收. 这将对制备 Y 掺杂 ZnO 短波长光学器件能起到理论指导的作用.

Ce/Th 掺杂后光吸收边向低能方向移动出现红移现象, 虽然 Ce 掺杂对 ZnO 实际禁带宽度影响不大, 但从其自旋态密度图 2(d)可以看出, Ce-4f 态上/下自旋能级的峰值不同并且产生了能级分裂, 明显减小了禁带的宽度. 从图 2(f)可以看出, 虽然 Th-5f 态上下自旋的能级分裂并不明显, 但是电子轨道杂化的结果使导带变窄并显著下移, 费米能级进入导带更深, 体系的带隙宽度显著降低. 由于 Ce/Th 掺杂显著缩小了 ZnO 的光学带隙宽度, 使得体系对可见光的平均吸收系数明显增加, 与纯锐钛矿 ZnO 相比, Th 掺杂能显著提升了 ZnO 的光催化活性, 如图 4(b)所示.

3 结论

本文基于第一原理采用模守恒赝势 GGA+U 方法对稀土元素(Y/La/Ce/Ac/Th)单掺杂 ZnO 超胞进行了计算, 得到以下结果:

1) Y/La/Ce/Ac/Th)单掺杂 ZnO, 掺杂后体系的 O-Zn 键的布居值减小, 最小键长减小, 最大键长增大, 氧四面体起边, 体系稳定性略微减弱;

2) Y/La/Ce 掺杂的 ZnO 存在明显的亚铁磁性, 是具有开发潜质的新型稀磁半导体; Th 掺杂 ZnO 则呈弱铁磁性; Ac 掺杂并未引 ZnO 晶格出现自旋磁矩, 因此 Ac 掺杂的 ZnO 是顺磁体;

3) 掺杂后费米能级附近出现了由掺杂原子贡献的自由载流子,费米能级进入导带明显提高了掺杂体系的电导率;

4) Y/La/Ac 掺杂对 ZnO 的能带影响很小,使得改性后材料的吸收光谱略有蓝移;Ce/Th 掺杂后能带明显变窄,吸收光谱明显红移,可显著增强 ZnO 对可见光的吸收系数,从而提升 ZnO 光催化剂对太阳光的利用率,计算结果与相应的实验结果一致.

参考文献

- [1] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **70**(17): 2230-2232.
- [2] YU P, TANG Z K, WONG G K L, *et al.* 1996 23rd Int. Conf. On the physics of Semiconductor World Scientific[C]. Singapore, July 22-26, 1996, 2 p1453.
- [3] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, *et al.* High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(8): 1038-1040.
- [4] VISPUTE R D, TALYANSKY V, CHOOPUN S, *et al.* Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(3): 348-350.
- [5] LI Y J, HEO Y W, KWON Y, *et al.* Transport properties of p-type phosphorus-doped (Zn, Mg) O grown by pulsed-laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(7): 2101.
- [6] VAITHIANATHAN V, LEE B T, CHANG C H, *et al.* Characterization of As-doped, p-type ZnO by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(11): 112103.
- [7] WANG G, CHU S, ZHAN N, *et al.* ZnO homojunction photodiodes based on Sb-doped p-type nanowire array and n-type film for ultraviolet detection[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(4): 041107.
- [8] ZHANG Jin-kui, DENG Shen-hua, JIN Hui, *et al.* First-principle study on the electronic structure and p-type conductivity of ZnO [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**: 5371.
张金奎,邓胜华,金慧,等. ZnO 电子结构和 p 型传导特性的第一性原理研究[J].物理学报,2007, **56**: 5371.
- [9] WANG Ai-hua, ZHANG Li-wei, ZHANG Bin-lin, *et al.* Recent progress in developing ferromagnetic properties of transition-metal-doped ZnO diluted magnetic semiconductors[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, **37**(1): 114-123.
王爱华,张丽伟,张兵临,等. 过渡金属掺杂 ZnO 稀磁半导体铁磁特性研究进展[J].人工晶体学报,2008, **37**(1):114-123.
- [10] XU Zhen-chao, HOU Qing-yu. GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64** (15): 157101.
许镇潮,侯清玉. GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响[J].物理学报,2015, **64**:157101.
- [11] SUN Y, SHEN Z, XIN S, *et al.* Ultrafine Co-doped ZnO nanoparticles on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, **224**: 561-570.
- [12] YAO C B, ZHANG K X, WEN X, *et al.* Morphologies, field-emission and ultrafast nonlinear optical behavior of pure and Ag-doped ZnO nanostructures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **698**: 284-290.
- [13] BHUSHAN S, PANDEY A N, KAZA B R. Photo-and electroluminescence of undoped and rare earth doped ZnO electroluminors[J]. *Journal of Luminescence*, 1979, **20**(1): 29-38.
- [14] ILICAN S. Structural, optical and electrical properties of erbium-doped ZnO thin films prepared by spin coating method [J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2016, **11**(4): 465-471.
- [15] LANG J, LI X, YANG J, *et al.* Rapid synthesis and luminescence of the Eu³⁺, Er³⁺ codoped ZnO quantum-dot chain via chemical precipitation method[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(22): 9574-9577.
- [16] MINAMI T, YAMAMOTO T, MIYATA T. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **366**(1): 63-68.
- [17] KAUR R, SINGH A V, MEHRA R M. Development of highly transparent and conducting yttrium-doped ZnO films: the role of sol-gel stabilizers[J]. *Materials Science-Wroclaw*, 2004, **22**(3): 201-210.
- [18] ALAM U, KHAN A, RAZA W, *et al.* Highly efficient Y and V co-doped ZnO photocatalyst with enhanced dye sensitized visible light photocatalytic activity[J]. *Catalysis Today*, 2017, **284**: 169-178.
- [19] WU Yu-xi, HU Zhi-xiang, GU Shu-lin, *et al.* Electronic structure and optical properties of rare earth element (Y,La) doped in ZnO[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**: 017101.
吴玉喜,胡智向,顾书林,等. 稀土元素(Y,La)掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质[J].物理学报,2011, **60**: 017101.
- [20] LI Hong-lin, ZHANG Zhong, LU Yin-bo, *et al.* First principles study on the electronic and optical properties of ZnO doped with rare earth[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**: 047101.
李泓霖,张仲,吕英波,等. 第一性原理研究稀土掺杂 ZnO 结构的光电性质[J].物理学报,2013, **62**: 017101.
- [21] YU Chang-lin, YANG Kai, YU J C, *et al.* Effects of rare earth Ce doping on the structure and photocatalytic performance of ZnO[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, **27** (2): 505-512.
余长林,杨凯,余济美,等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J].物理化学学报,2011, **27** (2): 505-512.

-
- [22] YU Q J, FU W Y, YU C L, *et al.* Structural, electrical and optical properties of yttrium-doped ZnO thin films prepared by sol - gel method[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, **40**: 5592-5597.
- [23] LAN W, LIU Y, ZHANG M, *et al.* Structural and optical properties of La-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering[J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(11): 2262-2265.
- [24] SATO J, KOBAYASHI H, INOUE Y. Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d10 configuration. II. Roles of geometric and electronic structures[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(31): 7970-7975.
- [25] JIA T, WANG W, LONG F, *et al.* Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **484**(1): 410-415.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 11547247, 11704007), Shaanxi Science and Technology Research Project (No. 2014K08-17), Shaanxi Province Science and Technology Research and Development Program of China (Nos. 2016JM1012, 2016JM1016), Shaanxi Provincial Department of Education Research Project (No. 15JK1043), Baoji City Science and Technology Research Project (No. 14GYGG-5-2), Baoji University of Arts and Sciences (Key Scientific Research Project) (Nos. ZK16033, YK1615).