

# 基于第一性原理 C – Cd 掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质的研究

张善祥<sup>1,2</sup>, 李海侠<sup>1,2</sup>, 于 镇<sup>1,2</sup>, 吴浩伟<sup>1,2</sup>, 张巍钟<sup>1,2</sup>

(1. 桂林理工大学 广西高校先进制造与自动化技术重点实验室, 桂林 541006; 2. 桂林理工大学 机械与控制工程学院, 桂林 541006)

**摘要:** 借助于计算材料科学和化学的计算机模拟软件 Materials Studio, 利用密度泛函理论下的第一性原理的计算方法, 系统的计算研究了 C、Cd 单掺杂以及 C 和 Cd 共掺杂 (不同浓度) ZnO 的形成能、电子结构和光学性质. 计算结果表明: 单掺杂体系当中, C 掺杂时形成能是正的, 说明掺杂体系不易形成; 共掺杂体系当中, 所有掺杂体系的形成能均为负的, C – 2Cd 掺杂时形成能最低; 与本征 ZnO 相比, 所有掺杂体系的禁带宽度均有所降低, 由于 C 元素的掺杂, 禁带中产生杂质能级, 减小电子跃迁所需要的能量; 在光学性质方面, 所有掺杂体系在低能区域的吸收图谱、介电函数虚部的峰值与本征 ZnO 相比均有所增大, 且在低能区均发生红移, 其中 C – 2Cd 掺杂体系的红移程度最为明显且峰值最大. 由此说明 C 和 Cd 共掺杂有望提高 ZnO 的光吸收率和光电转化效率, 可以扩展其在光电器件领域中的应用.

**关键词:** C – Cd 共掺杂; 第一性原理; 密度泛函理论; 电子结构; 光学性质

中图分类号: O469

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.026002

## Analysis of the electronic structures and optical properties of C – Cd doped ZnO based on first principles

ZHANG Shan-Xiang<sup>1,2</sup>, LI Hai-Xia<sup>1,2</sup>, YU Zhen<sup>1,2</sup>, WU Hao-Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei-Zhong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Manufacturing and Automation Technology (Guilin University of Technology),  
Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin 541006, China;

2. College of Mechanical and Control Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

**Abstract:** With the help of the computer simulation software Materials Studio of computational materials science and chemistry, the formation energies, electronic structures and optical properties of C, Cd single – doped and C and Cd co – doped (different concentrations) ZnO were systematically studied by using the first – principles calculation method under density functional theory. The calculation results show that in the single doping system, the formation energy of C doping is positive, indicating that the doping system is not easy to form. In the co – doped systems, the formation energies of all doped systems are negative, and the formation energy is the lowest when C – 2Cd is doped. Compared with intrinsic ZnO, the band gaps of all doped systems are reduced. Due to the doping of C element, impurity energy levels are generated in the band gap, which reduces the energy required for electron transition. In terms of optical properties, the absorption spectra and the peak values of the imaginary part of the dielectric function of all doped systems in the low energy region are larger than those of the intrinsic ZnO, and the red shift occurs in the low energy region. The red shift degree of the C – 2Cd doped system is the most obvious and the peak value is the largest. This shows that C and Cd co – doping is expected to improve the light absorption and photoelectric conversion efficiency of ZnO, and can expand its application in the

收稿日期: 2023-06-12

基金项目: 广西自然科学基金(2021GXNSFAA220091)

作者简介: 张善祥(1997—), 男, 硕士研究生, 从事材料掺杂计算研究. E-mail: 1594030036@qq.com

通信作者: 李海侠. E-mail: 363039989@qq.com

field of optoelectronic devices.

**Key words:** C – Cd co – doping; First principles; Density functional theory; Electronic structure; Optical property

## 1 引言

近年来,随着人们对太阳能电池的不断研究,  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{SnO}_2$  等常见的半导体材料逐渐进入人们视野,而  $\text{ZnO}$  凭借自身良好的光吸收性能、结晶性能、电子迁移性能和能源转换效率而被寄予厚望<sup>[1-3]</sup>.  $\text{ZnO}$  是II – VI族宽禁带直接带隙的新型半导体材料,在室温下的禁带宽度约为 3.37 eV,激子结合能为 60 meV<sup>[4, 5]</sup>,在太阳能电池板<sup>[6]</sup>、传感器<sup>[7]</sup>和液晶显示<sup>[8]</sup>等领域应用的十分广泛.

许多研究学者发现,通过掺杂不同的元素可以改变  $\text{ZnO}$  的能带结构,从而提高改善  $\text{ZnO}$  自身的光电性能.在非金属方面,主要体现在 C、S、N 等常见的非金属元素,研究发现掺杂非金属元素以后  $\text{ZnO}$  的禁带宽度会变小,电子跃迁能量变小,光催化性能得到提高<sup>[9, 11]</sup>;金属掺杂方面,许多研究学者通过实验的方法制出  $\text{ZnO}$  的纳米棒,掺杂 Cu、Co 和 Ag 等不同金属元素,发现掺杂以后可以增强  $\text{ZnO}$  纳米材料对可见光的相应,从而提高自身的稳定性和光催化活性<sup>[12, 13]</sup>.

Cd 元素与 Zn 元素同族,两者有相同的电子结构和化学性质,人们对 Cd 元素掺杂  $\text{ZnO}$  的研究主要体现在 Cd 单掺杂  $\text{ZnO}$ <sup>[14]</sup>,Cd 与金属元素共同掺杂<sup>[15, 16]</sup>,而 Cd 元素与非金属元素的掺杂却相对较少,因此本文在文献 [17] 的启发下,运用第一性原理的计算方法计算研究 C – Cd 共同掺杂  $\text{ZnO}$  的形成能、能带结构、态密度和光学性质,以期以后研究掺杂  $\text{ZnO}$  的工作提供一定的理论参考.

## 2 模型构建与计算方法

### 2.1 模型构建

本文选取的是常温常压下  $\text{ZnO}$  最为稳定的六方纤锌矿结构,空间群是  $P6_3mc$ ,晶格常数为  $a = b = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5206 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,原胞中包含两个 Zn 原子和两个 O 原子.晶体中的 Zn 离子和 O 离子以离子键的形式紧密结合,形成了晶体的基本结构. $\text{ZnO}$  的晶体结构中,锌离子( $\text{Zn}^{2+}$ )是以八面体配位方式连接六个氧原子,而氧离子( $\text{O}^{2-}$ )则是以四面体配位方式连接四个锌原子.本文选用的  $2 \times 2 \times 2$  的超

晶胞,如图 1(a)所示,里面包含 32 个原子:16 个 Zn 原子和 16 个 O 原子;图 1(b)为 C 单掺  $\text{ZnO}$  晶胞模型,使用 1 个 C 原子替代 1 个 O 原子;图 1(c)为 Cd 单掺  $\text{ZnO}$  晶胞模型,使用 1 个 Cd 原子替代 1 个 Zn 原子;图 1(d)为 C – Cd 共掺  $\text{ZnO}$  晶胞模型,使用 1 个 Cd 原子替代 1 个 Zn 原子,使用 1 个 C 原子替代 1 个 O 原子;图 1(e)为 2C – Cd 共掺  $\text{ZnO}$  晶胞模型,使用 1 个 Cd 原子替代 1 个 Zn 原子,使用 2 个 C 原子替代 2 个 O 原子;图 1(f)为 C – 2Cd 共掺  $\text{ZnO}$  晶胞模型,使用 2 个 Cd 原子替代 2 个 Zn 原子,使用 1 个 C 原子替代 1 个 O 原子.

### 2.2 计算方法

本文计算都是在 Materials Studio 软件中 CASTEP 模块<sup>[18]</sup>中进行,CASTEP 模块是在密度泛函理论体系下的从头算量子力学程序包.采用 GGA 超软赝势<sup>[19]</sup>来阐述离子实与价电子之间的相互关联,选用 GGA 的 PBE 泛函来计算电子之间的交换关联能,各种原子的价电组态分别为 C:  $2s^2 2p^2$ ; Cd:  $4d^{10} 5s^2$ ; O:  $2s^2 2p^4$ ; Zn:  $3d^{10} 4s^2$ .所有的计算均在倒易空间中进行,计算中不考虑自旋的影响,平面波截断能选取  $E_{\text{cut}} = 420 \text{ eV}$ ,选取  $4 \times 4 \times 2$  的 Monkors – Park 特殊 K 点,所设置的参数如下:迭代过程中单个原子的能量的收敛精度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ ,每个原子间的相互作用力的收敛精度为  $0.03 \text{ eV/nm}$ ,晶体内部应力应小于  $0.05 \text{ GPa}$ ,原子的最大位移不超过  $0.001 \text{ nm}$ ,结构优化完成的标志是所选取的四个参数均满足或者优于收敛要求.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构与稳定性分析

本文对本征  $\text{ZnO}$  以及各掺杂体系进行晶胞优化,所得到的晶胞常数和形成能如表 1 所示.由表 1 中可知,C 单掺以后体积略微减小,而 Cd 单掺以后体积有明显的变大,这是由于 C 的离子半径要小于 O 的离子半径,而 Cd 的离子半径要大于 Zn 的离子半径.观察  $c/a$  的数值掺杂前后变化不大,可初步判断计算设置合理,数据可信,所有的掺杂体系比较稳定.形成能是说明原子掺入

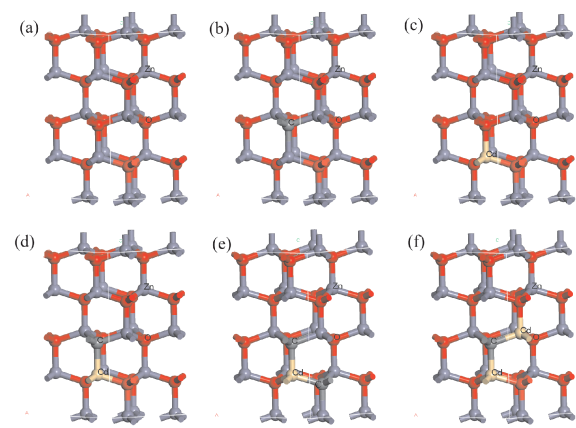


图 1 超胞模型: (a) 本征 ZnO; (b) C 掺杂; (c) Cd 掺杂; (d) C - Cd 掺杂; (e) 2C - Cd 掺杂; (f) C - 2Cd 掺杂

Fig. 1 Supercell models: (a) intrinsic ZnO; (b) C doping; (c) Cd doping; (d) C - Cd doping; (e) 2C - Cd doping; (f) C - 2Cd doping

体系的难易程度以及掺杂后体系稳定性的重要物理因素. 掺杂体系的形成能  $E_f$  如公式(1)<sup>[4]</sup>所示:

$$E_f = E_{\tau}(\text{defect}) - E_{\tau}(\text{perfect}) - \sum_i n_i \mu_i \quad (1)$$

式中,  $E_{\tau}(\text{defect})$  是各掺杂体系的总能量,  $E_{\tau}(\text{perfect})$  是本征 ZnO 的总能量,  $n_i$  为掺入或是移出原子数量(掺入为正, 移出为负),  $\mu_i$  为掺入或移出的原子对应的化学势, 本文取该原子的基态能量.

由表 1 可知, 只有 C 单独掺杂时, 形成能为正, 说明掺杂体系较难完成; 其余掺杂体系形成能均为负, 说明掺杂比较容易完成, 并且当 C - 2Cd 掺杂 ZnO 时形成能最小, 可知此掺杂体系最容易形成.

### 3.2 能带结构和态密度分析

图 2 为本文计算本征和掺杂 ZnO 体系的能带结构图, 为了便于直观分析, 图中只给出了费米能级(0eV)附近的(-4 eV ~ 4 eV)能带结构. 图 2 (a)为本征 ZnO 的能带结构图, 从图中可以看出 ZnO 为直接带隙的半导体材料, 其导带底和价带顶均位于两侧对称的 G 点. 计算所得本征 ZnO 的带隙值为 0.716 eV, 这与文献 [4] 的结果非常接近, 但比实验值 3.37 eV 偏小许多, 这是密度泛函理论下广义梯度近似和局域密度近似普遍存在问题<sup>[15]</sup>, 对后面分析 ZnO 的其他特性没有影响.

图 2(b) ~ (f) 分别为 C、Cd 单掺以及共掺 ZnO 体系的能带图, 从图中可以看出, 所有掺杂体系为直接带隙的材料, 跃迁类型为直接跃迁, 跃

表 1 掺杂前后晶体结构表					
Table 1 Crystal structure table before and after doping					
	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c</i> / <i>a</i>	<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	Formation Energy/eV
Intrinsic ZnO	0.6626	1.0715	1.617	0.4076	—
C - ZnO	0.6602	1.0796	1.635	0.4075	1.17
Cd - ZnO	0.6678	1.0726	1.621	0.4162	-5.76
C - Cd - ZnO	0.6636	1.0871	1.638	0.4167	-3.87
2C - Cd - ZnO	0.6694	1.0749	1.606	0.4170	-1.85
C - 2Cd - ZnO	0.6701	1.0887	1.625	0.4253	-8.45

迁方向为 G - G; Cd 掺杂 ZnO 的带隙值为 0.615 eV, 这结果与文献 [14] 中说所提出的 Cd 可以调控 ZnO 的带隙值一致; 由于 C 元素的引入, C、C - Cd、2C - Cd 和 C - 2Cd 掺杂 ZnO 的四个体系中均出现杂质能级; 四个掺杂体系的导带底与价带顶之间的禁带宽度分别为 0.993 eV、1.154 eV、1.523 eV 和 1.044 eV, 杂质能级的宽度分别为 0.391 eV、0.480 eV、0.482 eV 和 0.250 eV, 可以看出 2C - Cd 掺杂 ZnO 时杂质能级的宽度最大, 可能说明电子跃迁的数目最多且跃迁所需要的能量最小, 更容易跃迁.

对比本征 ZnO 的能带结构图, 所有掺杂体系的导带和价带整体均有明显的下移, 能级数目明显增多, 变得密集.

图 3 是计算本征和掺杂 ZnO 的总态密度图和分波态密度图, 费米能级设为 0 eV. 由图 3(a) 本征 ZnO 态密度图所示可知, 价带部分部分主要有两个高能区域: 一部分处于 -20 eV ~ -15 eV 能量区域, 主要是由 O - 2s 电子态占主导, 另一部分处于 -7 eV ~ 0 eV 能量区域, 主要是由 Zn - 3d 和 O - 2p 电子态相互耦合占主导, 其中 O 的 2p 电子轨道决定价带顶; 导带部分是由 Zn - 4s 电子态占主导并决定导带底; 图 3(b) 是 C 掺杂 ZnO 的态密度图, 发现 C 掺杂以后导带和价带的主要贡献能级基本没有发生变化, 但在禁带宽度里面出现杂质能级, 主要是由 C 的 2p 电子轨道所贡献, 说明 C 的掺杂对能带有明显的影响; 图 3(c) 是 Cd 掺杂 ZnO 的态密度图, 可以发现在 -7 eV 出现一条明显的杂质能带, 主要是由 Cd 的 4d 电子轨道所贡献; 图 3(d) ~ (f) 为共掺 ZnO 的态密度图, 从图中可以发现, 与单一元素相比, C - Cd 共掺 ZnO 体系的态密度几乎保持一致; 2C - Cd 共掺后, 杂质能带的宽度明显的增加, 是所有

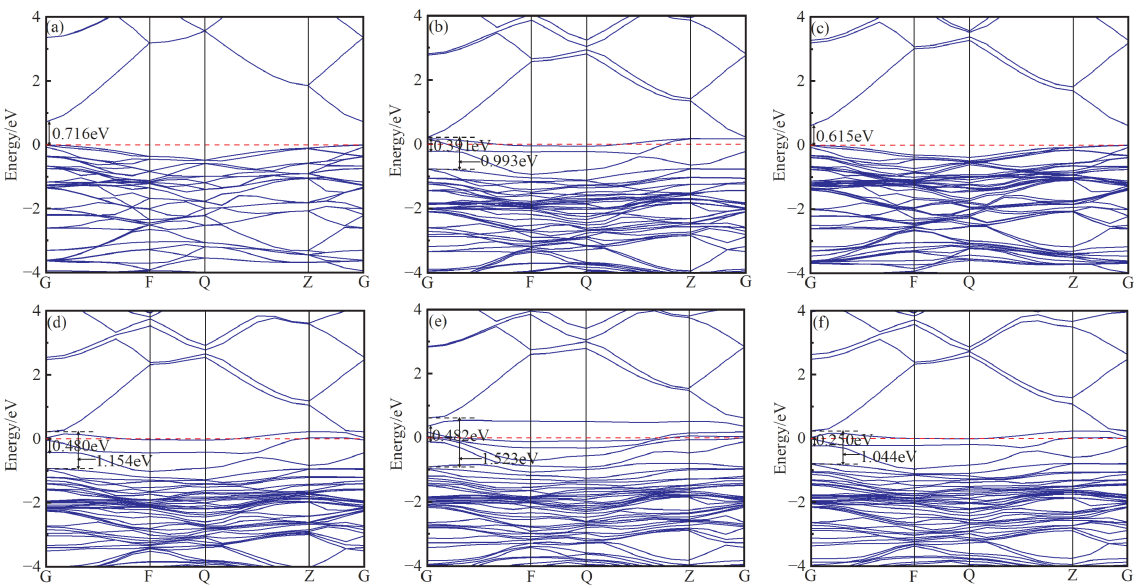


图2 能带结构图：(a)本征 ZnO；(b)C 掺杂；(c)Cd 掺杂；(d)C - Cd 掺杂；(e)2C - Cd 掺杂；(f)C - 2Cd 掺杂

Fig. 2 Band structure diagrams: (a)intrinsic ZnO ; (b) C doping ; (c) Cd doping ; (d) C - Cd doping ; (e) 2C - Cd doping ; (f) C - 2Cd doping

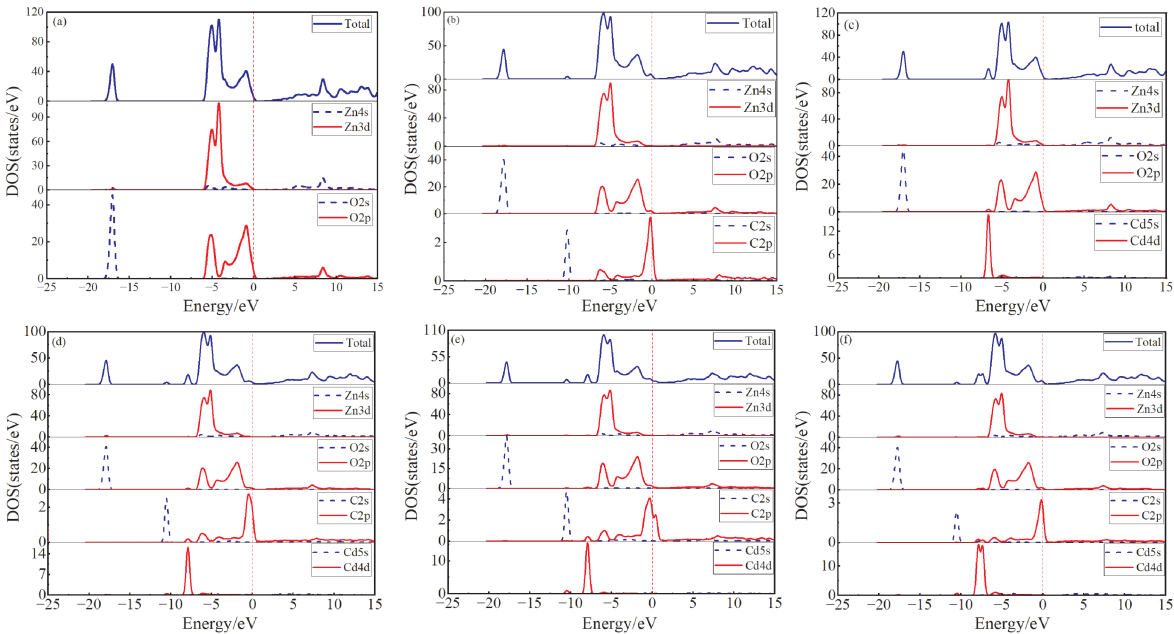


图3 态密度图：(a)本征 ZnO；(b)C 掺杂；(c)Cd 掺杂；(d)C - Cd 掺杂；(e)2C - Cd 掺杂；(f)C - 2Cd 掺杂

Fig. 3 State density diagrams: (a)intrinsic ZnO; (b) C doping ; (c) Cd doping ; (d) C - Cd doping ; (e) 2C - Cd doping ; (f) C - 2Cd doping

掺杂体系里面最大的，容易激发电子从价带跃迁到杂质能级再跃迁到导带；而 C - 2Cd 共掺后，杂质能级宽度缩减了接近一半，但由于 Cd 元素掺杂浓度的增加，导带底有明显的下移，价带顶有明显的上移，从而使得禁带宽度有明显的下降，这与能带结构所提出的 Cd 元素可以调控 ZnO 的带隙值相一致。

3.3 光学性质

介电函数不仅能够反映固体能带结构和光学图谱之间的信息<sup>[20]</sup>，而且还是连接能带间跃迁和固体电子结构的桥梁。所以，在研究光学性质时可以优先计算介电函数，其它性质均能够通过介电函数找到相应的关系来计算。复介电函数  $\varepsilon(\omega)$  的函数表达式如下<sup>[21]</sup>：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

(2)

其中,  $\omega$  代表光波的频率,  $\varepsilon_1(\omega)$  为介电函数的实部,  $\varepsilon_2(\omega)$  为介电函数的虚部. 实部可以通过对 Kramers - Kronig 色散方程的分析得出, 而虚部可以利用电子在占据态和非占据态波函数之间的矩阵元推导而出. 由实部  $\varepsilon_1(\omega)$  和虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  能够推导出吸收系数  $\alpha(\omega)$  和反射率  $R(\omega)$ , 函数表达式如下<sup>[16]</sup>:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \tag{3}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \tag{4}$$

为了解决密度泛函理论计算时产生的带隙值减小的问题, 同时也为接近实验值, 运用剪刀差法<sup>[22]</sup>进行修正, 选取的修正值为实验值 (3.37 eV) 和本文的计算值 (0.716 eV) 之差 2.654 eV, 同时选取 (100) 作为垂直入射光的极化方向<sup>[16]</sup>.

图 4 为本文计算本征和掺杂 ZnO 体系的介电函数图. 图 4(a) ~ (b) 为介电函数虚部的曲线, 从图中可以发现本征及掺杂 ZnO 体系都有明显的三个峰, 本征 ZnO 的峰值位于 4.33 eV、9.13 eV、12.71 eV, 这与文献 [15] 计算的结果接近; C 单掺体系峰值位于 3.07 eV、8.68 eV、12.57 eV; Cd 单掺体系峰值位于 4.28 eV、8.95 eV、12.46 eV; C - Cd 掺杂体系峰值位于 3.80 eV、8.58 eV、12.52 eV; 2C - Cd 掺杂体系峰值位于 3.48 eV、8.47 eV、12.40 eV; C - 2Cd 掺杂体系峰值位于 2.81 eV、8.71 eV、12.58 eV. 可以发现与本征 ZnO 相比, 所有掺杂体系的峰值均向低能区移动, 发生明显的红移, 这与掺杂以后禁带宽度变小以及在禁带宽度里面产生杂质能级电子跃迁所需要的能量变小的结论相一致.

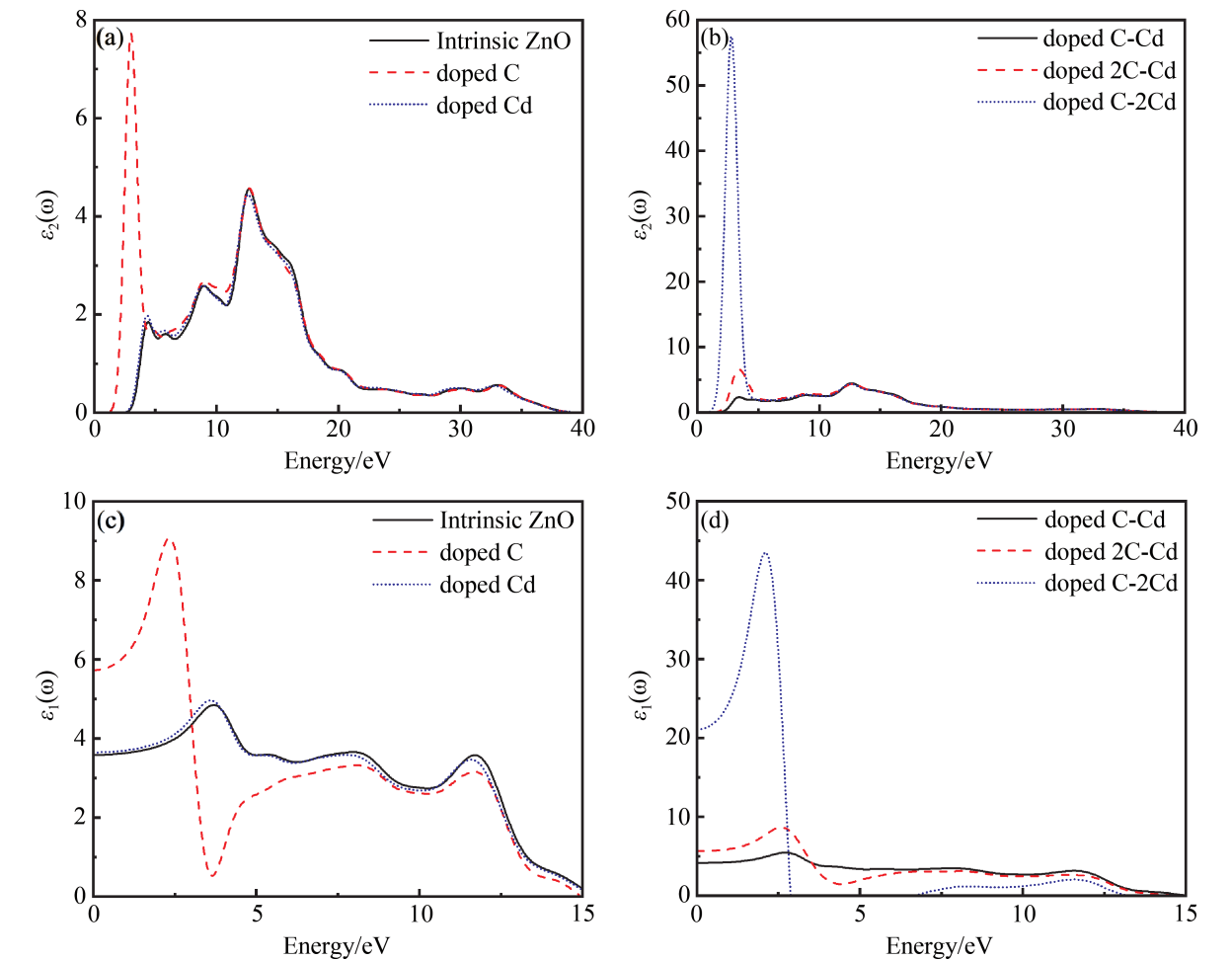


图 4 光学性质图: (a) 本征及单掺 ZnO 介电函数虚部图; (b) 共掺 ZnO 介电函数虚部图; (c) 本征及单掺 ZnO 介电函数实部图; (d) 共掺 ZnO 介电函数实部图

Fig. 4 Optical property diagrams: (a) intrinsic and single doped ZnO dielectric function imaginary part diagram; (b) the imaginary part diagram of the dielectric function of co - doped ZnO; (c) the real part of the dielectric function of intrinsic and single doped ZnO; (d) dielectric function real part diagram of co - doped ZnO



图 4(c) ~ (d)为本征及掺杂 ZnO 的介电函数实部曲线, 在没有入射光的前提下, 介电函数函数曲线的纵坐标值对应的是静态介电常数<sup>[23]</sup>. 从图中可以发现, 本征 ZnO、C 掺杂 ZnO、Cd 掺杂 ZnO、C - Cd 掺杂 ZnO、2C - Cd 掺杂 ZnO 和 C - 2Cd 掺杂 ZnO 的静态介电常数分别为 3.59、5.73、3.65、4.15、5.64、21.09. 与本征 ZnO 相比, 所有掺杂体系的静态介电常数均有所增大, 说明掺杂后的体系储能能力增强、空间局域性增强、电荷更容易在体系内部储存和传递, 这在电

容器、介电体等领域具有广阔的应用前景.

图 5 为本文计算的本征及掺杂 ZnO 的吸收图谱和低能区放大的吸收图谱. 由图 5(c) ~ (d) 吸收图谱的低能区放大大图可知, 本征 ZnO、C 掺杂 ZnO、Cd 掺杂 ZnO、C - Cd 掺杂 ZnO、2C - Cd 掺杂 ZnO 和 C - 2Cd 掺杂 ZnO 的第一个吸收峰值分别位于 4.53 eV、3.38 eV、4.46 eV、3.48 eV、3.88 eV、3.37 eV, 由此可以说明各掺杂体系吸收图谱均发生红移, 其中 C - 2Cd 掺杂 ZnO 体系的现象最为明显, 使得 ZnO 的光催化能力得到提高.

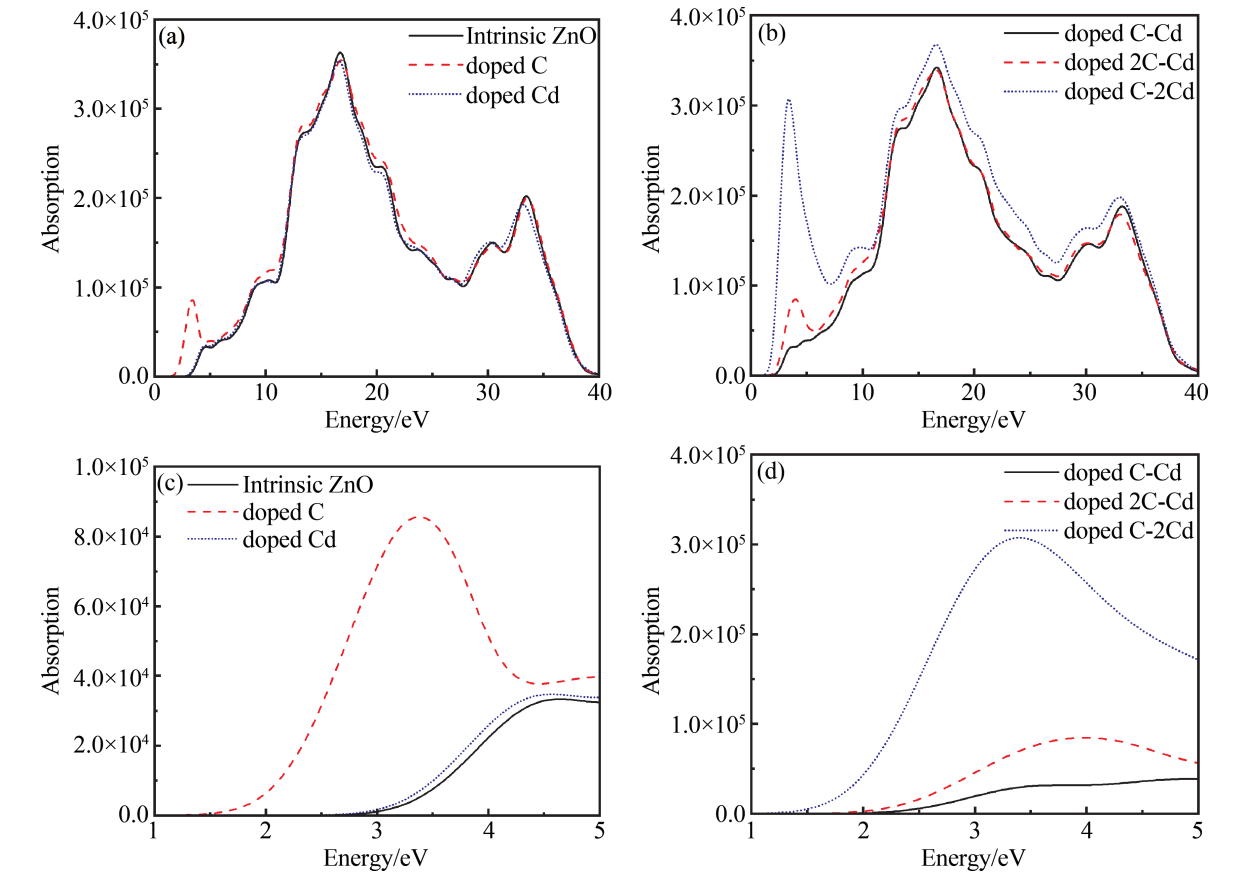


图 5 光学性质图: (a)本征及单掺 ZnO 吸收图谱; (b)共掺 ZnO 吸收图谱; (c)本征及单掺 ZnO 低能区吸收图谱; (d)共掺 ZnO 低能区吸收图谱

Fig. 5 Optical property diagrams: (a) intrinsic and single doped ZnO absorption spectra; (b) absorption spectra of co - doped ZnO; (c) low - energy absorption spectra of intrinsic and single - doped ZnO; (d) low - energy absorption spectra of co - doped ZnO

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法, 借助第一性原理的计算软件 Materials Studio 中的 CASTEP 模块, 分别对本征 ZnO、C 掺杂 ZnO、Cd 掺杂 ZnO、C - Cd 共掺 ZnO、2C - Cd 共掺 ZnO、C - 2Cd 共掺 ZnO 等六个超晶胞的模型进行结构优化; 然后对各种模型结构的能带, 态密度和光学性质进行了详细的计

算研究. 结果表明: 晶胞结构优化的结果显示, C 单掺杂 ZnO 时使得晶胞结构有所缩小, 形成能为正, 掺杂体系较难形成; 其余掺杂体系均使得晶胞结构有所膨胀, 形成能为负, 掺杂体系较易形成且结构稳定. Cd 单掺 ZnO 时带隙值减小, C 单掺以及 C、Cd 共掺 ZnO 时禁带宽度中均出现杂质能级使得电子跃迁更加容易. 由光学性质可知, 所有掺杂体系的介电函数虚部的峰值有所增大, 静态介电常数变大, 说明电荷在材料内部储存能

力和传递能力变强;掺杂体系的吸收边均发生红移,提高了光催化能力,其中 C - 2Cd 吸收峰值、介电函数虚部峰值和静态介电常数最大,可以扩展其在光器件、电容器等领域的应用。

## 参考文献:

- [1] Hou Q, Sha S. Effect of biaxial strain on the p - type of conductive properties of (S, Se, Te) and 2N co - doped ZnO [J]. *Mater. Today Commun.*, 2020, 24: 101063.
- [2] Liu X Q, Zhang R F, Su Y G, *et al.* Study on the energy band structure of La doped ZnO [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2011, 233: 2119.
- [3] Lassar O, Merad G, Lardjane S, *et al.* A h - ybrid density functional study of optical and electronic properties of Al/Ga co - doped ZnO [J]. *Optik*, 2019, 179: 566.
- [4] Ding L C, Fu S L, Wang C A, *et al.* The p - type conductivity of C - Cu co - doped ZnO [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2019, 36: 6 (in Chinese) [丁罗城, 符斯列, 王春安, 等. C - Cu 共掺杂 ZnO 的 p 型导电性研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36: 6]
- [5] Zhao Y F, Zhuang G L, Bao K Q, *et al.* Comparison of photoelectric properties of co - doped p - type ZnO based on first - principles calculations [J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2023, 13: 10 (in Chinese) [赵艳芳, 庄光亮, 包凯琦, 等. 基于第一性原理计算的共掺型 p 型 ZnO 光电学特性对比 [J]. 有色金属工程, 2023, 13: 10]
- [6] Liang S, Sheng H, Liu Y, *et al.* ZnO Schottky ultraviolet photodetectors [J]. *J. Cryst. Growth.*, 2001, 225: 110.
- [7] Dai J, Meng C, Li Q. First - principles study on the magnetism of Mn and Co co - doped ZnO [J]. *Phys. B*, 2013, 09: 54.
- [8] Yamamoto T, Shiosaki T, Kawabata A. Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar - magnetron sputtering [J]. *J. Appl. Phys.*, 1980, 51: 3113.
- [9] Yu W, Zhang J, Peng T. New insight into the enhanced photocatalytic activity of N -, C - and S - doped ZnO photocatalysts [J]. *Appl. Catal. B*, 2016, 07: 220.
- [10] Mehta S K. N doped ZnO/C - dots nanoflowers as visible light driven photocatalyst for the degradation of malachite green dye in aqueous phase [J]. *J. Alloys. Compd.*, 2016, 699: 323.
- [11] Patil A B, Patil K R, Pardeshi S K. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S - doped ZnO [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 183: 315.
- [12] Kadam A N, Bhopate D P, Kondalkar V V, *et al.* Facile synthesis of Ag - ZnO core - shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, 12: 03.
- [13] Anandan S, Miyauchi M. Photocatalytic activity of  $\text{Cu}^{2+}$  - grafted metal - doped ZnO photocatalysts under visible - light irradiation [J]. *Electrochemistry*, 2011, 79: 842.
- [14] Xiong J L, Yang X H. First - principles study of the effect of Cd doping on the electronic structure and optical properties of ZnO [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2015: 7 (in Chinese) [熊金龙, 杨晓红. 第一性原理研究 Cd 掺杂对 ZnO 电子结构与光学性质的影响 [J]. 人工晶体学报, 2015: 7]
- [15] Li W X, Xue X F, Dai J F, *et al.* First - principles calculation and analysis of electronic structure and optical properties of Cu - Cd co - doped ZnO [J]. *J. Lanzhou Univ. Technol.*, 2020, 46: 7 (in Chinese) [李维学, 薛晓峰, 戴剑锋, 等. Cu - Cd 共掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算与分析 [J]. 兰州理工大学学报, 2020, 46: 7]
- [16] Xue X F, Li W X, Dai J F, *et al.* First - principles study on the electronic structure and optical properties of Mg/Cd co - doped ZnO [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2018, 47: 7 (in Chinese) [薛晓峰, 李维学, 戴剑锋, 等. Mg/Cd 共掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理研究 [J]. 人工晶体学报, 2018, 47: 7]
- [17] Shen M, Zhang J S, Chen C Z, *et al.* First - principles study on the electrical conductivity of Cd - S co - doped ZnO [J]. *J. Heilongjiang Inst. Technol. Compr. Ed.*, 2020, 20: 7 (in Chinese) [申猛, 张劲松, 陈昌兆, 等. Cd - S 共掺杂 ZnO 导电性能的第一性原理研究 [J]. 黑龙江工业学院学报: 综合版, 2020, 20: 7]
- [18] Zhang L. *First - principles study on the electronic structure and optical properties of La doped ZnO* [D]. Taiyuan: North University of China, 2020 (in Chinese) [张蕾. La 掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质的第一性原理研究 [D]. 太原: 中北大学, 2020]
- [19] Vanderbilt D. Soft self - consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 7892.
- [20] Shen X C. *Spectral and optical properties of semiconductors* [M]. Beijing: Science Press, 2002: 76 (in Chinese) [沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 76]

[21] An M Y, Xie Q, Zhang H S, *et al.* First – principles study of different concentrations of Mg – doped monolayer Janus WSSe [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2024, 41: 026001 (in Chinese) [安梦雅, 谢泉, 张和森, 等. 不同浓度 Mg 掺杂单层 Janus WSS – e 的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2024, 41: 026001]

[22] Li J B, Wei S H, Li S S, *et al.* Design of shallow acceptors in ZnO: first – principles band structure calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 12.

[23] Zhao Z F, Wang H F, Zhang T J, *et al.* First – principles study on the electronic structure and optical properties of La – C co – doped ZnO [J]. *Electronic Components and Materials*, 2021, 40: 131 (in Chinese) [赵志峰, 王海芳, 张天玑, 等. La – C 共掺 ZnO 的电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. 电子元件与材料, 2021, 40: 131]