

# 过渡金属掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质<sup>\*</sup>

沈益斌<sup>1)</sup> 周 勋<sup>2)</sup> 徐 明<sup>1)†</sup> 丁迎春<sup>1)</sup> 段满益<sup>1)</sup> 令狐荣锋<sup>2)</sup> 祝文军<sup>1)‡</sup>

1) 四川师范大学物理与电子工程学院 & 固体物理研究所低维结构物理实验室, 成都 610068)

2) 贵州师范大学物理与电子工程系, 贵阳 550001)

3) (重庆邮电学院光电工程学院, 重庆 400065)

4) 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 绵阳 621900)

(2006 年 9 月 13 日收到, 2006 年 11 月 23 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的超软赝势法(USPP), 结合局域密度近似(LDA), 对过渡族金属离子掺杂的纤锌矿型 ZnO 做第一性原理计算, 得到了它的平衡晶格常数、结合能、电子态密度分布、能带结构、介电函数、光学吸收系数等性质, 详细讨论了掺杂后 ZnO 化合物的电子结构及成键情况, 并结合实验结果定性分析了掺杂后光学性质的变化.

关键词: 氧化锌, 掺杂, 第一性原理, 光学性质

PACC: 7110, 7360P, 7840G, 7855E

## 1. 引 言

随着具有铁磁性半导体(比如 Mn 掺杂 InAs 和 GaAs)的发现, 稀磁半导体(diluted magnetic semiconductors, DMSs)近来吸引了众多研究者的目光<sup>[1]</sup>. 这是因为传统半导体是不具磁性的, 而稀磁半导体可以在不改变传统半导体其他性质的情况下引入磁性, 具有优异的磁、磁光、磁电性能, 在高密度非易失性存储器、磁感应器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等领域具有重要应用, 已成为当今材料研究领域中的热点. 目前对 DMS 的研究主要集中在 II-VI 族(ZnO-, ZnS-, ZnSe-, ZnTe-)及 III-V 族(GaAs-, GaN-)化合物半导体上<sup>[2]</sup>.

ZnO 是 II-VI 族直接带隙半导体, 能隙为 3.37 eV, 在可见光波段是透明的. 具有压电性, 常被用于晶体管、蓝色或紫外发射二极管. 从物理/化学的角度来看, ZnO 的化学键同时具有共价/离子性, 自然界中 ZnO 的稳定存在的晶形为六角纤锌矿型(B4)结构, 这种结构由 Zn 和 O 构成的六角平面沿着 *c* 轴交替嵌套而成. 阳离子和阴离子间的间距是闪锌矿结构(zinc-blend)中的四倍. 属于共价型半导体的典型结构, 另一方面 ZnO 在结构上和离子型绝

缘体(比如说 MgO)有着很大的相似性<sup>[2]</sup>. Ditel 等在他们的理论研究中预测 5% Mn 掺杂 ZnO 基 DMSs 的  $T_c$  可能要大于室温<sup>[3]</sup>, 因此随后对 ZnO 基 DMSs 进行了较多理论和实验上的研究.

Sato 等<sup>[2]</sup>首先利用 KKR 格林函数法结合 LDA 近似系统的研究了 ZnO 基 DMSs 的性质, 掺杂浓度为 25%, 通过比较铁磁相(FM)与自旋玻璃体相(spin-glass)的能量, 结果发现在载流子浓度为 0 时候, 掺 V, Cr, Fe, Co, Ni 的情况下, 铁磁相较稳定, 而掺 Mn 情形下则是自旋玻璃体相较为稳定, 但是可以通过注入电子空穴来降低铁磁相能量, 从而使其成为稳定相. 随后 Cheng 和 Lee<sup>[4]</sup>采用超软赝势法结合 GGA 近似, 在  $2 \times 2 \times 1$ ,  $4 \times 1 \times 1$ ,  $2 \times 1 \times 2$  超晶胞中, 用两个 Co 离子取代 Zn 离子(掺杂浓度为 25%), 计算了铁磁耦合与反铁磁耦合的能量差, 发现两个 Co 离子在沿垂直于 *c* 轴方向排列的时候, 反铁磁(AFM)相较为稳定, 而当 Co 离子沿着 *c* 轴方向排列的时候, 铁磁相(FM)的能量略低(约低 1 meV/Co). 同时发现, 当 Co 离子间的间距超过 0.46 nm 的时候, 他们之间的耦合可以忽略, 从而认为磁相互作用的距离是很短的. 在实验上, Fukumura 等<sup>[5]</sup>首先采用 PLD 方法在蓝宝石基底上制备了  $Zn_{0.64}Mn_{0.36}O$  薄膜, X 射线测量显示该薄膜为纤锌矿

<sup>\*</sup> 贵州省科学技术基金(批准号: 黔科通 J 合[2006]2004)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: hsuming\_2001@yahoo.com.cn

结构,无任何杂质相.用 SQUID 方法观察了其磁性,发现其为自旋玻璃体,冻结温度为 13 K,具有很大的 Curie-Weiss 温度. Bates 等<sup>[6]</sup>通过实验发现 Mn 在 ZnO 中的平衡溶度极限值为 13%,但由于很多实验采用的合成方法是非平衡的,因此观测到的浓度可以高达 35%,而晶格依然保持为纤锌矿型.目前对 DMSs 的研究主要集中在其磁学性质及合成技术方面,较少涉及对光学性质方面的理论研究.近来,靳锡联等<sup>[7]</sup>通过第一性原理计算发现,在 ZnO 晶格中掺入 Mg 离子会导致禁带宽度变大,这是因为 Mn 比 ZnO 离子的金属性更强,导致 O 与 Zn 的电子云重叠程度降低,结合能减少, Zn 4s 态能带向高能端偏移,而 Zn 4s 态决定着导带底的位置,价带位置又基本保持不变(由 O 2p 决定),这便造成了禁带宽度的增加.在本文中,我们采用从头计算法研究了  $Zn_{1-x}(TM)_x$  ( $TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) DMSs 的电子结构、光学性质、介电函数等性质,以便能给实验研究提供有意义的指导作用.我们曾利用第一性原理方法研究了  $\beta$  相、 $\gamma$  相氮化硅( $Si_3N_4$ )的光学性质,结果与实验符合的很好<sup>[8,9]</sup>.因此在本文我们将继续用第一性原理方法对过渡族金属离子掺杂的纤锌矿型 ZnO 进行研究.计算工作是通过美国 Accelrys 公司开发的基于密度泛函理论的 CASTEP 量子力学模块完成的,计算结果令人满意.



图1  $2 \times 2 \times 1$  纤锌矿型 ZnO 超晶胞结构 其中大球代表 O 原子,小球代表 Zn 原子

## 2. 计算部分

原则上来说,原子、分子及固体的性质可以通过量子力学方法来求解他们的电子结构而得到,这种第一性原理方法很直接、简洁,但是对于多电子相互作用体系来说,这种求解几乎不可能.因此,必须要做一些近似,而对结果影响最大的近似是交换关联能的描述.到目前为止,最为成功的描述电子间相互作用的是 DFT 理论中的 LDA 近似<sup>[10]</sup>.在本文中,我们讨论的是一种无序的体系,这是因为掺杂破坏了原体系的对称性,而用于计算电子结构的固体能带理论是基于周期性边界条件的.我们的做法是让杂质离子有规律的均匀分布在晶格当中,忽略其分布的随机性.并在计算过程中采用超晶胞,这样就使得周期性边界条件重新得到满足.

本文采用基于密度泛函理论的超软赝势方法 (ultra-soft pseudopotential)<sup>[11]</sup> 计算 3d 过渡族金属离子掺杂 ZnO 化合物的总能.在以前的理论中,价电子轨道必须和芯电子轨道正交,因此他们的波函数在核附近出现迅速振荡,为了解决这个问题,可以采用赝势方法,首先定义一个截止 (cut-off) 半径  $r_c$ ,且势函数需要满足以下几点要求:1) 强本征值和赝本征值相等;2) 在  $r > r_c$  时候,本征函数与赝本征函数相等;3)  $r < r_c$  时候,所包含的电荷与赝电荷相等.采用赝势方法可以实现价电子与芯电子的分离,从而有效的减少计算量.交换关联能函数采用最常用的 LDA 近似.在我们的计算中采用的是纤锌矿型 (B4 空间群 P63MC) ZnO,在这种结构中阴离子和阳离子在  $c$  方向呈六角紧密堆积,其间距为内坐标  $u$ .为了模拟  $Zn_{1-x}(TM)_xO$  化合物,我们采用  $2 \times 2 \times 1$  超原胞,一共包含 16 个原子,即原胞在  $a$  方向和  $b$  方向上扩展为 2 倍.超原胞中包含 8 个 ZnO 分子,其中一个 Zn 原子被过渡族金属原子取代,杂质离子浓度为 12.5%,其中杂质原子位置和晶格常数被允许改变.晶格常数采用实验数据  $a_0 = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.521 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,内坐标  $u$  则取  $0.345$ <sup>[12]</sup>. ZnO 中 O 的  $2s^2 2p^4$  电子, Zn 的  $3d^{10} 4s^2$  电子,过渡金属离子的 3d 和 4s 电子被选作价电子用于计算.  $K$  空间特殊点选取为  $4 \times 4 \times 4$ ,平面波截止能选取为 300 eV.

### 3. 结果分析

图 2 是通过从头计算法计算出来的纯净 ZnO 的电子态密度分布图. 横坐标为能量, 原点选取在 Fermi 能级(图中的竖直虚线位置).

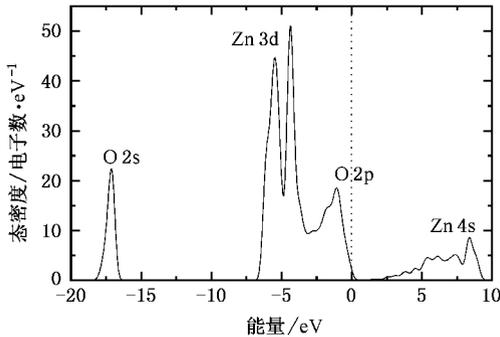


图 2 纯净 ZnO 的电子态密度分布 虚线对应 Fermi 能级

氧原子的 2s 态分布在  $-18$  eV 左右, 宽度约为  $1.0$  eV, 由图中可以看出, 该能带较为狭窄, 显示出较强的定域性, 与其他价带内的能级间无明显相互作用. 价带主要由两组能级组成: ①能量在  $-4$  eV 到  $-7$  eV 之间的能级构成下价带, 其主要来源为 Zn 原子的 3d 电子. ②能量在  $-4$  eV 以上的能级构成上价带, 主要来自于氧原子的 2p 电子. 另一方面, 导带显示出比较明显的 Zn 4s 电子的性质, 因此在 Zn 的 4s 能级和 O 原子的 2p 能级间存在着较多量的电荷转移, 导致局域电子态密度中 O 原子的峰值向低能量方向偏移. 这意味着纯净 ZnO 晶体中的化合键为离子型而不是共价型. 计算出来的带隙约为  $0.9$  eV, 与 Ren<sup>[13]</sup> 的工作符合, 但远低于实验值  $3.45$  eV. 这是因为计算中所采用的 DFT 理论是一个基态理论, 而能隙属于激发态的性质, 因此得到的结果不是很准确, 但并不影响对结果进行定性的分析. 若要得到精确的能隙(即导带结构), 可以用准粒子近似或 GW 方法处理<sup>[14]</sup>.

为了进一步与掺杂的情形进行比较, 在图 3(a) 中给出了计算所得纯净 ZnO  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞的能带结构. 为了验证能带计算的准确性, 我们还计算了只包含 2 个 ZnO 分子的初基晶胞的能带结构, 发现两者在 G 点( $\Gamma$  点)的价带顶和导带底位置是一致的. 从图 3(a) 可以发现纤锌矿型 ZnO 具有直接带隙结构, 其中 G 点的价带顶和导带底的位置与 Ren 等<sup>[14]</sup> 的工作吻合. 下价带部分的能级变化较为平缓, 这归因于 Zn 的 3d 轨道的全满结构. 上价带主要来自于

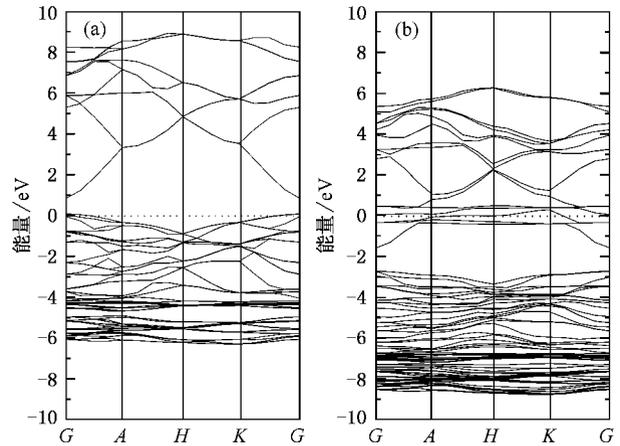


图 3 纯净 ZnO (a) 和掺 Mn  $2 \times 2 \times 1$  ZnO (b) 超晶胞的能带结构

O 的 2p 轨道, 相对于导带来说, 能级变化相对来的平缓, 导致价带空穴拥有较大的有效质量, 电子和空穴之间有效质量的巨大差异使得制备 p 型高导电性 ZnO 极为困难<sup>[15]</sup>.

图 4(a)–(f) 为计算所得掺杂后  $Zn_{1-x}(TM)_xO$  [ $TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ] 化合物的电子态密度分布, 从图中可以看到, 杂质离子 3d 能级处于 Fermi 能级之上, 并随着原子序数的增大, 逐渐被占据, 且价带逐渐往能量高的方向移动, 但在形状上并无大的变化. 对于原子序数最小的  $Cr^{2+}$  离子 ( $3d^4$ ), 只有  $t^b$  态与 O 原子的 2p 态形成共价键,  $t^a$  处于 Fermi 能级之上, 未被占据,  $e$  态峰相对尖锐, 显示出了较强的定域性, 不参与成键. 对于 Ni 离子 ( $3d^8$ ) 与 Cu 离子 ( $3d^9$ ),  $e$  态不再定域, 而是与  $O^{2-}$  离子发生作用, 形成共价键. 因为  $Mn^{2+}$  离子 3d 态是半满结构 ( $3d^5$ ), 具有最大的原子磁矩, 对于实际应用具有极大的意义, 因此, 接下来将着重对掺 Mn 的情况进行分析.

表 1 为计算所得的不同掺杂浓度的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞晶体结构的变化, 从表中可以看出, 随着杂质浓度的增加,  $a$  逐渐变小,  $c/a$  值则增大. 这点与非磁性金属离子掺杂情形不同<sup>[7]</sup> (比如掺 Mg 情况下,  $a$  随浓度增加,  $c/a$  值则随浓度降低). 为了分析掺入  $Mn^{2+}$  离子后对 ZnO 的能带结构的影响, 在图 3(b) 中给出了计算所得出的掺 Mn 后 ZnO  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞的能带结构, 在 Fermi 能级附近能带主要来自于 Mn 位置的 d 轨道, 所占的比重随杂质离子浓度的增加而增加, 当杂质浓度为 0 时候, 该能带不存在(图 3(a)). 这意味着在电子分态密度中 Mn 离子的 d 轨道比 Zn 离子的 s 轨道具有更重要的意义, 即在掺 Mn 的 ZnO 材料中, Mn 离子对材料的电导性起主导

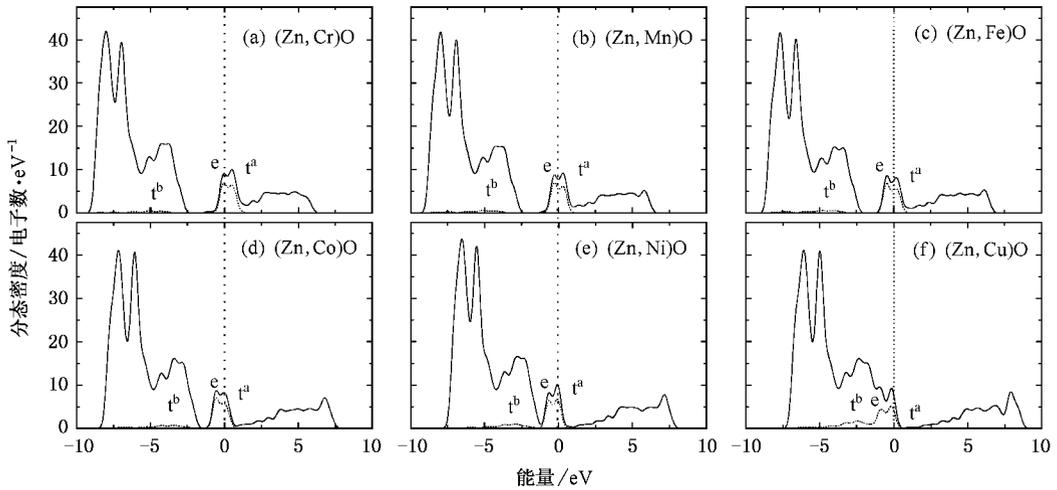


图4  $Zn_{1-x}(TM)_xO$  (TM=(a)Cr (b)Mn (c)Fe (d)Co (e)Ni (f)Cu) 电子态密度分布 实线为总态密度,虚线为杂质离子 3d 态密度,竖线对应 Fermi 能级

作用.从图中还可以看出,上价带主要还是由 O 原子的 2p 轨道组成,相对于纯净的 ZnO 来说,能量有所降低,但是能隙有所增加,这是因为部分空带被占据,而且带隙轻微的向低能量方向移动.和纯净的 ZnO 相比,掺 Mn 的 ZnO 材料的能带的简并能级普遍发生分裂(如图中的 A 点与 K 点),这是因为原 Zn 离子位置被 Mn 离子所取代,杂质离子的 5 重简并的 3d 轨道在周围 4 个 O 原子的晶场作用下分裂为两组  $3d_{xy}$  ( $d_{yz}$ ) ( $d_{zx}$ ) 和  $3d_{\gamma}$  ( $d_{3z^2-r^2}$ ) ( $d_{x^2-y^2}$ ).  $3d_{\epsilon}$  与价带相互作用形成键态  $t^b$  (bonding state),与导带则形成反键态  $t^a$  (antibonding)  $3d_{\gamma}$  则未成键(nonbonding state, e 态),这一点可以从图 4 的态密度分布中看出<sup>[16]</sup>.

表 1 晶格结构随不同 Mn 元素掺杂浓度的变化

	计算的超原胞		折合晶胞	
	a/nm	c/a	a/nm	c/a
纯净 ZnO	0.6498	0.801	0.3249	1.600
12.5% Mn	0.6436	0.806	0.3218	1.612
25% Mn	0.6393	0.816	0.3197	1.632
50% Mn	0.6324	0.818	0.3162	1.636

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  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  来描述,其中  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\epsilon_2 = 2nk$ . 根据直接跃迁概率的定义和 Kramers-Kronig 色散关系我们可以推导出晶体的介电函数虚部、实部、吸收系数、反射系数、光电导等.具体推导过程这里不再赘述<sup>[17]</sup>,只给出与我们计算有关的内容.

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{L}} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{\mathbf{CV}}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega], \quad (1)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{L}} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{\mathbf{CV}}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})] - \hbar^2 \omega^2}, \quad (2)$$

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

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

其中 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区,  $\mathbf{K}$  为倒格矢,  $\hbar$  为普朗克常量,  $|e \cdot M_{\mathbf{CV}}(\mathbf{K})|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $\omega$  为角频率,  $E_C(\mathbf{K}), E_V(\mathbf{K})$  分别为导带和价带上的本征能级(4 式中  $n$  和  $k$  分别为反射系数和消光系数,以上式子是分析晶体能带结构和光学性质的主要理论基础,它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理.

图 5(a) 给出了纯 ZnO 和掺 Mn 后的介电函数虚部,图 5(b) 是计算得到的超晶胞的光吸收系数与能量的关系.从图 5(a) 中可看出纯净的 ZnO 介电函数主要有 3 个峰,峰 1 能量约为 1.5 eV,来自于 O 2p 与 Zn 4s 轨道间的跃迁,峰 2 能量约为 7.2 eV,来自于 Zn 3d 和 O 2p 轨道间的跃迁,峰 3 约为 10.1 eV,来自与 Zn 3d 与 O 2s 轨道间跃迁,这与孙建等<sup>[18]</sup>的

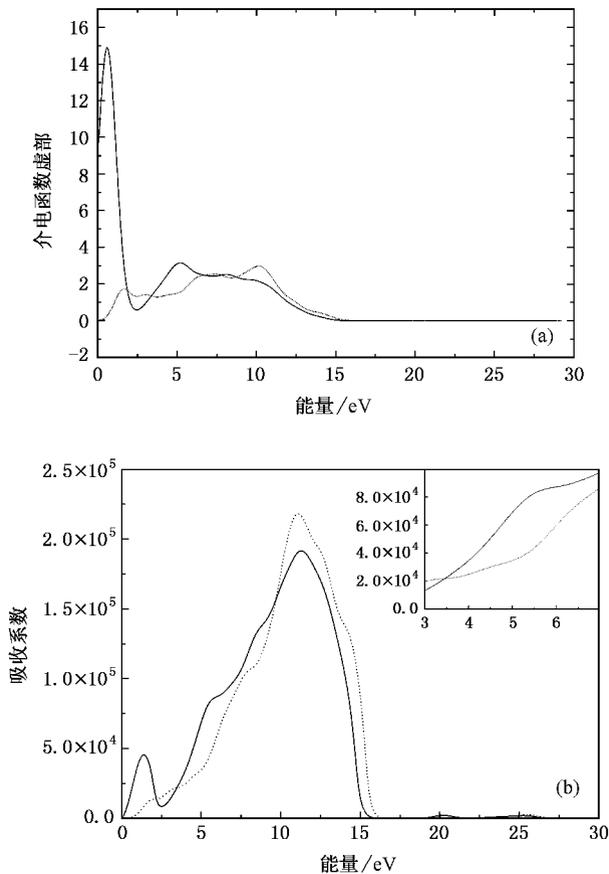


图5  $Zn_{1-x}(Mn)_xO$  介电函数虚部 (a) 和光学吸收系数曲线 (b) 其中虚线为纯净 ZnO, 实线为掺 Mn 情形 (b) 右上角的图为紫外可见光区吸收谱

计算是符合的. 掺入 Mn 后, 在 1.0 eV 左右出现了一个较强的峰, 原来的峰 1 被掩盖, 且峰 2、3 向低能方向存在微小偏移. 这些现象可以从电子态密度图和能带结构上得到解释: 1.0 eV 左右的峰是因为掺入 Mn 的 3d 态电子引起的, 且由于杂质离子的引入, 导致了能带的偏移, 所以峰 2 和峰 3 的位置也有所偏移. 图 5 (b) 为光学吸收曲线, 对于纯净的 ZnO, 在紫外可见光区, 有一吸收边, 能量约为 0.9 eV, 对应电子从导带向禁带跃迁引起的辐射发光, 实验上测量

到的吸收边为 380 nm (约 3.3 eV)<sup>[19]</sup>, 如前所述, 这是因为我们采用的 DFT 理论中著名的能隙偏小现象所引起的. 随着 Mn 离子的掺入, 主吸收峰向高能方向移动, 赵跃智等<sup>[20]</sup>通过 PLD 方法在 SiO<sub>2</sub> 基上制备了掺杂浓度分别为 6%、12% 的 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O, 测量了其吸收性质, 发现掺入 Mn 离子后存在蓝移现象, 并且在紫外可见光区吸收率明显增大, 这和我们的计算是符合的 (小图部分). 他们认为这可能是电子从 Mn 离子的施主能级或受主能级到连续带之间的电荷转移跃迁和电子从低能态 6A<sub>1</sub> 跃迁到高能态 4T<sub>1</sub> 所引起的吸收共同作用的结果. 在掺 Mn 的情形下, 与纯净的 ZnO 相比, 最大的变化在于在低能区出现一个较强的峰, 对应能量为 1.5 eV (波长约为 826 nm). 我们认为这是因为 Mn 离子的 d—d 轨道跃迁所引起的. 另外, 刘学超等<sup>[19]</sup>通过固相反应法制备了 Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O, 在测量其光学性质的时候发现, 在紫外可见光区 565、610、655 nm 处出现三个新的吸收峰, 能量约为 2 eV, 它是由于处于四配体中的 Co<sup>2+</sup> 离子的 d—d 轨道跃迁引起的, 对应的能级为  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ ,  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ ,  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$ . 该实验亦证明了在 ZnO 晶格中掺入过渡族金属离子会出现 d—d 轨道跃迁导致的新的吸收峰<sup>[21, 22]</sup>.

## 4. 结 论

我们采用第一性原理密度泛函理论 (DFT) 结合局域密度近似 (LDA) 研究了 ZnO 基过渡金属掺杂稀磁半导体的电子结构和光学性质. 系统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 体系的能带结构, 在此基础上, 研究了其光学吸收与介电性质与未掺杂情形所发生的变化. 我们发现在长波区 (约 1.5 eV) 出现一个新的吸收峰, 这是由于体系中的 3d 离子杂质的 d—d 轨道跃迁引起的.

[1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951  
 [2] Sato K, Katayama-Yoshida H 2001 *Physica B* **308-310** 904  
 [3] Ditel T, Ohno H 2000 *Science* **287** 1019  
 [4] Lee E, Chang K J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085205  
 [5] Fukumura T, Jin Z, Kawasaki M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 958

[6] Bates C H, White W B, Roy R 1966 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28** 397  
 [7] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [新锡联, 娄世云, 孔德国, 李蕴才, 杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]

- [ 8 ] Pan H Z , Xu M , Zhu W J , Zhou H P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3585 ( in Chinese ) [ 潘洪哲、徐明、祝文军、周海平 2006 物理学报 **55** 3585 ]
- [ 9 ] Ding Y C , Xu M , Pan H Z , Shen Y B , Zhu W J , He H L 2007 *Acta Phys. Sin.* ( in Press ) ( in Chinese ) [ 丁迎春、徐明、潘洪哲、沈益斌、祝文军、贺红亮 2007 物理学报 待出版 ]
- [ 10 ] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [ 11 ] Vanderbilt D 1985 *Phys. Rev. B* **32** 8421
- [ 12 ] Wyckoff R W G 1986 *Crystal Structures* 2nd ed. ( New York : Wiley ) p112
- [ 13 ] Ren C Y , Chiou S H , Hsue C S 2004 *Physica B* **349** 136
- [ 14 ] Hedin L 1999 *J. Phys. Condens. Matter.* **11** 489
- [ 15 ] Chien C H , Chiou S H , Guo G Y , Yao Y D 2004 *J. Magn. Mater.* **282** 275
- [ 16 ] Katayama-Yoshida H , Sato K 2003 *Physica B* **327** 337
- [ 17 ] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* ( Beijing Science Press ) p76 [ 沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(北京 科学出版社)第 76 页 ]
- [ 18 ] Sun J , Wang H T , He J L , Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
- [ 19 ] Liu X C , Shi Er W , Song L X , Zhang W H , Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 ( in Chinese ) [ 刘学超、施尔畏、宋力昕、张伟华、陈之战 2006 物理学报 **55** 2557 ]
- [ 20 ] Zhao W Z , Chen C L , Gao G M , Yang X G , Yuan X , Song Z M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3132 ( in Chinese ) [ 赵跃智、陈长乐、高国绵、杨晓光、袁孝、宋宙模 2006 物理学报 **55** 3132 ]
- [ 21 ] Ouyang C Y , Xiong Z H , Ouyang Q Z , Liu G D , Ye Z Q , Lei M S 2006 *Chin. Phys. Lett.* **15** 1585
- [ 22 ] An H Z , Zhao Q , Du W M 2004 *Chin. Phys. Lett.* **13** 1753

## Electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metals<sup>\*</sup>

Shen Yi-Bin<sup>1)</sup> Zhou Xun<sup>2)</sup> Xu Ming<sup>1)†</sup> Ding Ying-Chun<sup>1)</sup> Duan Man-Yi<sup>1)</sup> Linghu Rong-Feng<sup>2)</sup> Zhu Wen-Jun<sup>1)‡</sup>

<sup>1)</sup> *Laboratory for Low-dimensional Structure Physics , Institute of Solid State Physics & School of Physics and Electronic Engineering , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China )*

<sup>2)</sup> *Department of Physical and Electronic Science , Guizhou Normal University , Guiyang 550001 , China )*

<sup>3)</sup> *College of Electronic Engineering , Chongqing University of Posts and Telecommunications , Chongqing 400065 , China )*

<sup>4)</sup> *Key Lab for Shock Wave and Detonation Physics Research , Institute of Fluid Physics , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China )*

( Received 13 September 2006 ; revised manuscript received 23 November 2006 )

### Abstract

The electronic and optical properties of ZnO doped with 3d transition metals with wurtzite structure are studied with density functional theory based on ultra-soft pseudopotential. The cohesive energy , density of state , band structure , and optical absorption properties are calculated. Furthermore , we analyzed the change of electron structure , bonding and optical properties after doping in comparison with the experimental results.

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

**PACC :** 7110 , 7360P , 7840G , 7855E

<sup>\*</sup> Project supported by the Science and Technology Bureau of Guizhou Province , China ( Grant No. [ 2006 ] 2004 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : hsuming \_ 2001 @ yahoo . com . cn