

# Fe 和 Ni 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质\*

胡志刚<sup>1)</sup> 段满益<sup>1)</sup> 徐明<sup>1)†</sup> 周勋<sup>1)‡</sup> 陈青云<sup>1)</sup> 董成军<sup>1)</sup> 令狐荣锋<sup>3)</sup>

1) 四川师范大学物理与电子工程学院 & 固体物理研究所, 成都 610068)

2) 重庆邮电大学光电工程学院, 重庆 400065)

3) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

(2007 年 11 月 15 日收到, 2008 年 4 月 29 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理研究 Fe, Ni 单掺杂和 (Fe, Ni) 共掺杂纤锌矿型 ZnO 的能带结构、电子态密度分布、介电函数、光学吸收系数, 分析了掺杂后电子结构与光学性质的变化. 计算结果表明, 掺杂体系的费米能级附近电子态密度主要来源于 Fe 3d, Ni 3d 态电子的贡献, 与纯净 ZnO 相比, Fe, Ni 单掺杂和 (Fe, Ni) 共掺杂 ZnO 的介电函数虚部均在 0.46 eV 左右出现了一个新峰, Fe, Ni 单掺杂和共掺杂 ZnO 的吸收光谱均发生明显的红移, 并都在 1.3 eV 处出现较强吸收峰. 结合他人的计算和实验结果, 给出了定性的讨论.

关键词: 氧化锌, 掺杂, 第一性原理, 光学性质

PACC: 7115A, 7120H, 7280C, 7865J

## 1. 引 言

稀释磁性半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMSs) 是当今磁性半导体材料的研究热点<sup>[1]</sup>. 其中铁磁转变温度 ( $T_C$ ) 的提高是一技术难题, 要使  $T_C$  升高到室温以上, 依据平均场理论, 首先应当增加磁性原子密度 ( $x$ ) 和空穴密度 ( $p$ ), 同时应满足  $x > p$ . 由于轻元素和小的晶格常量只能导致较小的自旋-轨道相互作用, 因此高  $T_C$  有望在宽带半导体材料中实现<sup>[2]</sup>. ZnO 与 GaN, SiC 等其他宽禁带半导体材料相比, 具有更低的成膜温度 (小于 500 °C), 激子结合能高达 60 meV, 此外它还有易于掺杂、熔点高、电子诱导缺陷低等优点. 因此, ZnO 基 DMSs 已吸引了众多研究人员的兴趣.

国内外已有不少关于共掺杂 ZnO 方面的研究报道, 例如, 陈之战等<sup>[3]</sup>在 (Co, Al) 共掺杂在 ZnO 粉末中观察到铁磁性并利用第一性原理计算解释了铁磁性的起源; 李金华等<sup>[4]</sup>发现 (Mn, Mg) 共掺杂会对 ZnO 纳米薄膜的带隙进行调制, 同时也检测到了室温磁性; 薛建设等<sup>[5]</sup>制备的 (Al, Zr) 共掺杂 ZnO 薄膜在可见光波段平均透过率达到 85%; Jayakumar 等<sup>[6]</sup>

研究了 (Fe, Cu) 共掺杂的 ZnO, 发现少量的 Cu 掺入 ZnO 会导致顺磁性向室温铁磁性转变; 与此同时, 韦志仁等<sup>[7]</sup>也发现 Cu 掺入后, Fe 掺杂 ZnO 的室温铁磁性能够得到进一步增强, 可是 Zhang 等<sup>[8]</sup>的结果却表明 Cu 的掺入虽然能够使 Fe 掺杂 ZnO 的磁矩增大, 居里温度却降低. 尽管研究结果尚存争议, 但是共掺杂方法已成为探索 ZnO 基 DMSs 的重要手段<sup>[9, 10]</sup>.

众所周知, 坡莫合金 ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) 是一种非常重要的磁性合金材料, 矫顽力小, 磁灵敏度高, 是目前制造磁存储及处理器的重要材料, Ni, Fe 共掺杂极有可能在新一代的 DMSs 材料中继续扮演重要角色. 实验上采用蔓延高温合成 (SHS) 方法已完全可以合成粒度均匀、磁性能优良的亚微米级  $\text{Zn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  铁氧体磁粉<sup>[11]</sup>, 但目前尚未有 (Ni, Fe) 共掺杂 ZnO 纳米结构理论研究的详细报道. 本文采用第一性原理的方法研究了 Fe, Ni 及 (Fe, Ni) 共掺杂 ZnO 的电子结构以及光学性质, 以期能为实验工作提供理论参考.

## 2. 计算方法和模型

计算是在 Material Studio 4.0 软件包中的 Castep

\* 贵州省科学技术基金 (基金号: 黔科通 J 合 [2006] 2004) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hsuming-2001@yahoo.com.cn

‡ 通讯联系人. E-mail: zhouxun99@163.com

(Cambridge Serial Total Energy Package) 总能计算程序下完成. 计算用的晶格常数为实验数据:  $a = 0.3249$  nm,  $c = 0.521$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , 内坐标  $u = 0.345^{[12]}$ , 平面波截止能  $E_{\text{out}} = 340$  eV, 自洽收敛精度  $2 \times 10^{-5}$  eV/atom, 总能量和电荷密度在对 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案时选择  $k$  网格点为  $4 \times 4 \times 5$ , 快速傅里叶变换(FFT)网格取  $(36 \times 36 \times 27)$ , 原子间的相互作用力不超过  $0.05$  eV/Å, 晶体应力收敛标准为  $0.1$  GPa, 原子的最大位移收敛标准为  $0.002$  Å, 选取的电子组态为 O  $2s^2 2p^4$ , Zn  $3d^{10} 4s^2$ , Fe  $3d^6 4s^2$  和 Ni  $3d^8 4s^2$ . 首先对晶胞进行结构优化, 得到新的平衡晶格常数然后再进行内坐标优化, 最后进行单点能和性质的计算.

ZnO 在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿型结构(如图 1), 晶胞是由 O 原子的六角密堆积和 Zn 原子的六角密堆积反嵌套而成的, ZnO 中的配位体是一个三角锥, 配位数为 4:4. 为了模拟  $Zn_{1-x}(TM)_x$  O 化合物的掺杂体系, 我们采用  $2 \times 2 \times 1$  的超原胞, 即在原胞的  $a$  方向和  $b$  方向上分别扩展 2 倍, 共包含了 16 个原子, 其中两个 Zn 原子同时被掺入的两原子取代. 三种方式掺入的原子依次是两个 Fe 原子、两个 Ni 原子、一个 Fe 原子和一个 Ni 原子. 如图 1 为 (Fe, Ni) 共掺杂情形.

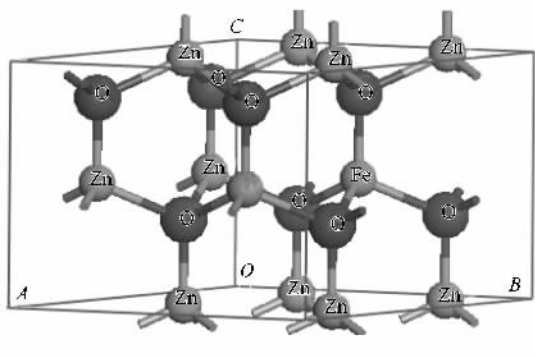


图 1 一个 Fe 和一个 Ni 分别取代两个 Zn 的  $(2 \times 2 \times 1)$  超原胞

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 纯净 ZnO 的电子结构

为了便于比较分析掺杂后对 ZnO 体相电子结构的影响, 首先计算了纯净 ZnO 晶体的能带结构、电子态密度分布图. 如图 2、3 所示, 图中零点为费米能级. 从图 2、3 可以看出, 导带主要来源于 Zn  $4s$  电

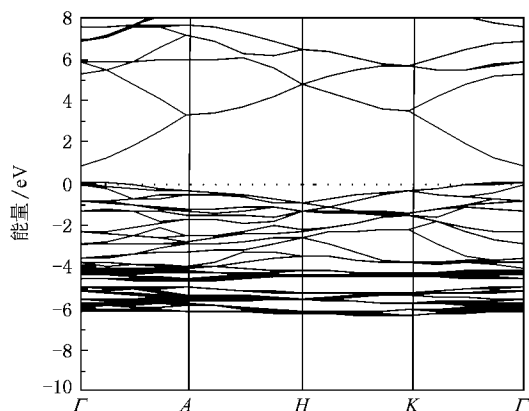


图 2 ZnO 超晶胞能带结构

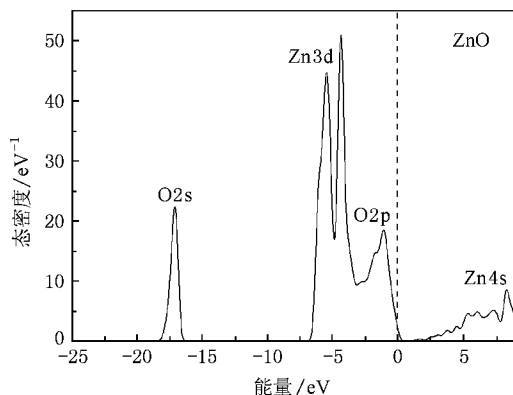


图 3 ZnO 超晶胞总态密度

子态的贡献, 价带基本上分为两个区域, 即能量在  $-3.0 \sim 0$  eV 之间的上价带能区和能量在  $-6.6 \sim -3.0$  eV 之间的下价带能区. 上价带主要是由 O  $2p$  态电子形成, 而下价带主要是由 Zn  $3d$  态形成. 在  $-18 \sim -16$  eV 之间存在能带较窄, 定域性很强的 O  $2s$  电子态. 我们采用 GGA 近似, 得出的能隙为  $0.91$  eV, 与实验值  $3.37$  eV<sup>[13]</sup> 相比甚小. 相关文献<sup>[14]</sup> 即使考虑了 Zn  $3d$  轨道上同一能级位置上的两个自旋相反的电子之间的库仑作用  $U$ , 采用 GGA +  $U$  的方法对 ZnO 能隙改进也是很小. 这是局域密度近似处理过渡金属  $d$  带宽度和半导体的禁带宽度所遇到的困难, 但这并不影响对 ZnO 电子结构的理论定性分析, 尤其是对  $\Gamma$  位置的能带结构分析, 与 Schröer 等<sup>[15]</sup> 的理论计算, Vogel 等<sup>[16]</sup> 的实验分析一致.

### 3.2. Fe, Ni 及 (Fe, Ni) 共掺杂的计算结果与讨论

#### 3.2.1. 电子结构

图 4 和图 5 是分别给出 3 种掺杂情况的能带图

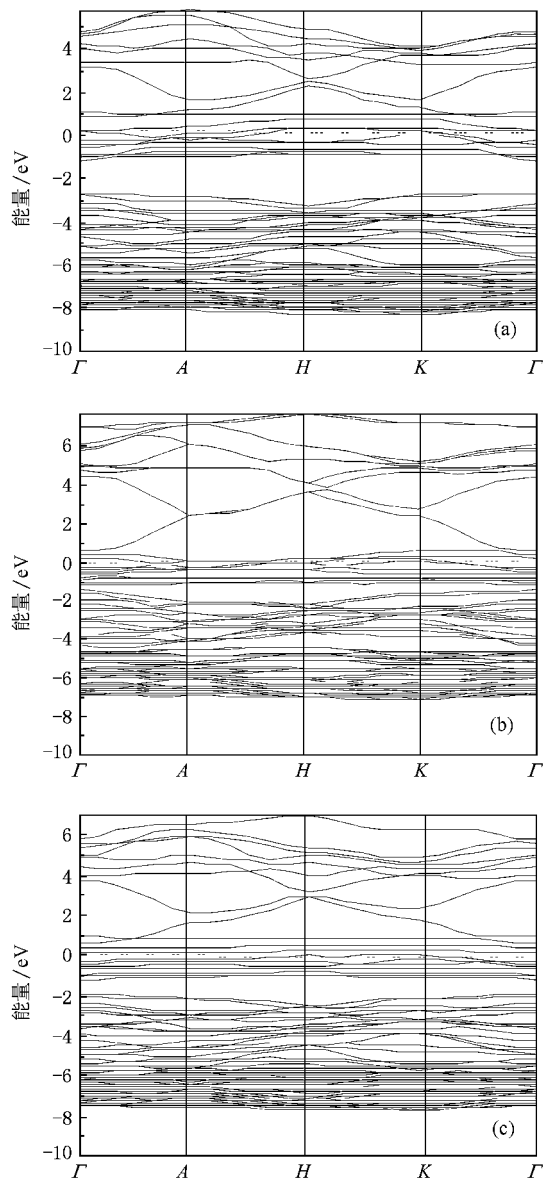


图4 Fe掺杂、Ni掺杂和(Fe,Ni)共掺杂的能带 (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$

和总态密度图. 与纯净  $\text{ZnO}$  相比, 3种掺杂情况的  $\text{ZnO}$  材料的简并能级均发生分裂(如图4的A点和K点所示). 这归因于杂质离子取代了Zn离子位置, 在周围4个O原子的晶体场作用下, 杂质离子的五重简并的3d轨道分裂为两组:  $3d_{\text{e}}[\text{d}(xy), \text{d}(yz), \text{d}(zx)]$ 和 $3d_{\text{g}}[\text{d}(3z^2 - r^2), \text{d}(x^2 - y^2)]$ .  $3d_{\text{e}}$ 与价带相互作用形成键态 $t^{\text{b}}$ (bonding state), 与导带则形成反键态 $t^{\text{a}}$ (anti-bonding state).  $3d_{\text{g}}$ 则未成键(nonbonding state, e态)<sup>[17]</sup>. 这一点可以从图5中的杂质离子3d电子态密度分布中看出.

计算结果显示3种掺杂情况的总态密度与纯净

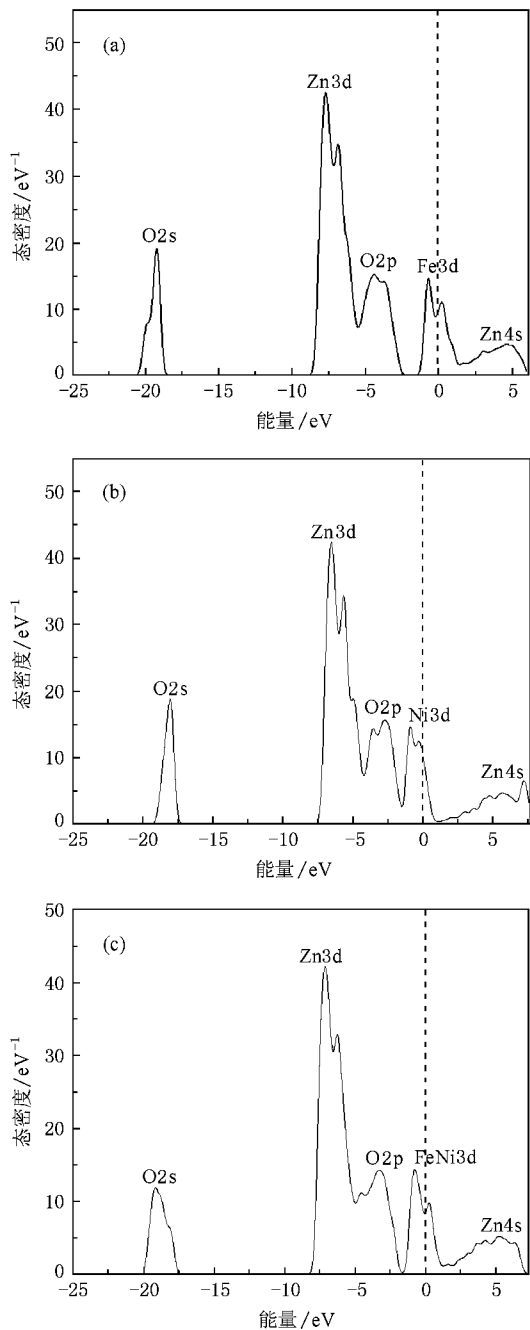


图5 Fe掺杂、Ni掺杂和(Fe,Ni)共掺杂的总态密度 (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ , (b)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ , (c)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.02}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$

$\text{ZnO}$  的总态密度相差较大, 费米能级向高能方向移动, 且进入导带. 这是由于掺杂离子替代Zn离子产生的局域化的3d电子恰在费米能级附近, 它与能带电子间的sp-d交换作用引起的带隙变化, 其中s-d和p-d交换作用分别使得导带边和价带边产生移动. 掺杂原子的3d态电子与O 2p态电子发生轨道杂化, 轨道重叠加剧, 相互排斥作用减弱. 另一方面, 掺杂使费米能级进入导带, 产生所谓的Burstein-

$Moss^{[18]}$  移动, 也使光学吸收边向低能方向移动。

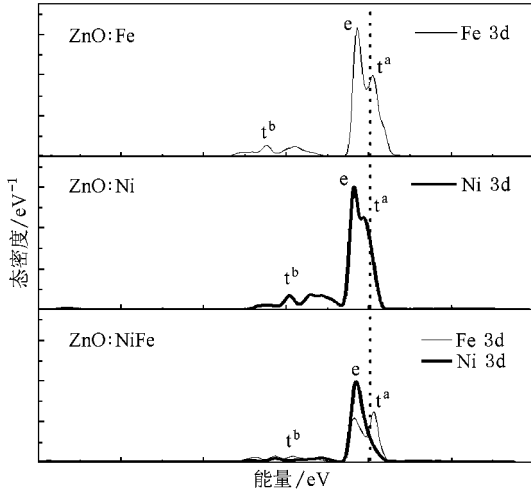


图 6 Fe 掺杂、Ni 掺杂和 Fe/Ni 共掺杂 ZnO 的杂质原子的 3d 态密度图

从图 4 能带整体上进一步看出, Fe 掺杂 ZnO 的价带 (VB) 宽度 5.54 eV ( - 2.65 — - 8.30 eV ), 而 Ni 掺杂情况的 VB 宽度为 5.70 eV ( - 1.46 — - 7.16 eV ). 相比之下, Ni 掺杂 ZnO 具有较大的价带弥散性, 表明 Ni 和 O 之间的相互作用比 Fe 和 O 之间的相互作用具有更高的共价性. Ni 掺杂 ZnO 的带隙 (0.27 eV) 相比 Fe 掺杂 ZnO 的带隙 (1.53 eV) 变得很窄, 同样也可以说明, Ni 和 O 之间的共价相互作用比 Fe 和 O 之间的强。

杂质原子的 3d 电子对掺杂体系起着极大的作用. 对于费米能级附近的态密度主要来源于 Fe 3d, Ni 3d 态电子的贡献, 明显改善了 ZnO 的导电性能, 因此我们认为 Fe, Ni 是实现低阻 ZnO 材料的合适掺杂元素. 依据掺杂理论, 当掺杂高于一定浓度时, 原来位于禁带中的尖锐的分立施主能级和受主能级都可以扩展成杂质能带并与导带有所交叠. 如图 4 所示, 高掺杂情况下, 填充的杂质能带和导带电子态之间不再有能隙, 使材料表现出金属行为。

图 6 是 3 种掺杂情况中 Fe, Ni 的 3d 电子分态密度. 对于  $Fe^{2+}$  离子 3d 态只有  $t^b$  才能与 O 2p 态形成共价键,  $t^a$  处于 Fermi 能级之上, 未被占据, e 态显示出了较强的定域性, 峰形相对尖锐, 未参与成键. 但  $Ni^{2+}$  离子的 3d 态与  $Fe^{2+}$  离子的 3d 态相比, e 态峰靠近了价带, 与  $O^{2-}$  离子作用增强, 类似于 Zn 3d 电子, 也形成含有离子性成分的共价键. 共掺杂 ZnO 中的  $Fe^{2+}$  离子的 e 态减弱,  $t^a$  态增强, 而  $Ni^{2+}$  离子 e 态增强,  $Ni^{2+}$  离子  $t^a$  几乎消失. 通过与单掺杂情况的

比较可以得知共掺杂的 Fe, Ni 原子相互影响较大。

### 3.2.2. 光学性质

众所周知, 对于半导体材料, 其吸收带边和吸收系数之间有以下关系:

$$h\nu\alpha = B(h\nu - E_g)^m, \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  为光子能量,  $B$  为材料的特征长度,  $E_g$  为禁带宽度, 即光学吸收带隙. 对于间接带隙  $m = 2$ , 而对于直接带隙,  $m = 1/2^{[19]}$ . 并且介电函数实部  $\epsilon_1(\omega)$  可以利用 Kramers-Kronig 色散关系求出, 介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到, 所有其他的光学常数都可以由此导出. 也就是说, 计算出晶体的禁带宽度  $E_g$ , 那么就可得到晶体一系列的光学参数. 具体与本文有关的导出结果如下:

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

$$K(\omega) = \sqrt{2}(\omega) \left[ \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 - \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

其中 C, V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区,  $K$  为倒格矢,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$  为动量跃迁矩阵元,  $\omega$  为角频率,  $E_C(K)$ ,  $E_V(K)$  分别为导带和价带上的本征能级。

在图 7(a) 中, 纯净 ZnO 的  $\epsilon_2(\omega)$  分别在 1.65, 7.4, 10.1 eV 三处出现峰值 (分别以  $I_1, I_2, I_3$  标示), 其中在  $I_3$  处的峰值比较突出. 我们的计算结果和实验数据符合得很好<sup>[20]</sup>, 主要的跃迁峰位一致. 各个介电峰的形成可对比能带图和态密度图 (图 4 和图 5) 得到解释: 其中峰位  $I_1$  主要是来自 O 2p  $\rightarrow$  Zn 4s 和 Zn 3d  $\rightarrow$  Zn 4p 的混合跃迁形成, 即从价带的  $\Gamma$  点处直接跃迁到导带的  $\Gamma$  点处.  $I_2$  峰值的形成是主要来自 Zn 3d  $\rightarrow$  O 2p 轨道间电子跃迁, 而强峰  $I_3$  是 O 2s  $\rightarrow$  Zn 3d 间电子跃迁所致。

与纯净 ZnO 相比, 3 种掺杂情况的 ZnO 体系的  $\epsilon_2(\omega)$  均在 0.46 eV 左右出现了一个高而尖的峰  $I_0$ . 在分析能带结构和态密度时我们知道, 掺杂引入杂质离子, 而杂质离子的 3d 电子大部分位于费米能级附近, 且掺杂已明显导致价带下移. 所以, 我们认为,  $I_0$  处的强峰是杂质离子的 3d 轨道电子之间跃迁产生的, 即 3d 电子的未成键电子态向反键态跃迁产生的. 还可以看到 3 种掺杂峰位相差非常小, 并且都在低能区。

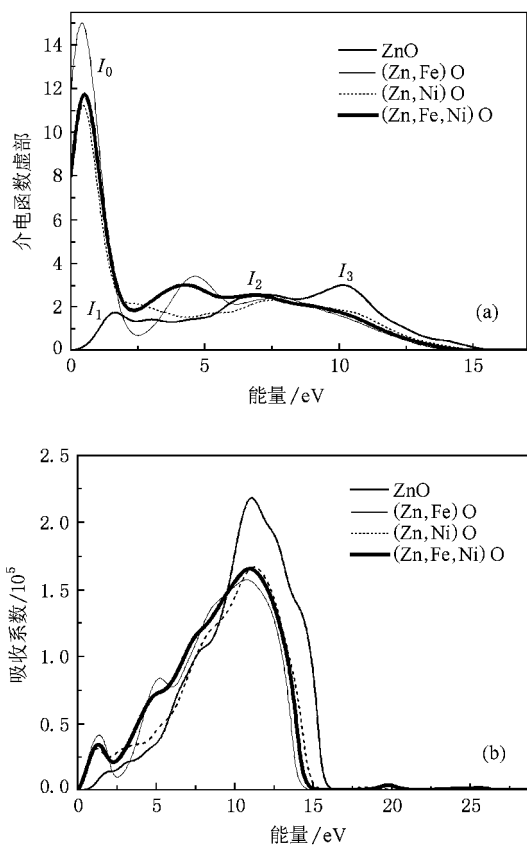


图7 纯净 ZnO、Fe 掺杂、Ni 掺杂和 (Fe, Ni) 共掺杂 (a) 介电函数虚部, (b) 吸收谱

比较 3 种掺杂情况下的 ZnO (图 7(a)) 可以看出, 在能量小于 2.5 eV 的低能区域 (Fe, Ni) 共掺杂的体系的介电函数的情况接近于 Ni 单掺杂; 但在高能区 (Fe, Ni) 共掺杂体系的情况却与 Fe 单掺杂更为相似. 这是因为, 与其他一些化合物半导体材料相比, ZnO 带间跃迁更复杂, 尤其是掺杂后的 ZnO 更是如此. 在其晶体结构中, 实验已发现存在许多能级跃迁 (直接的或间接的) 对同一峰值都有能量贡献<sup>[21]</sup>. ZnO 吸收光谱  $K(\omega)$  (图 7(b)) 分析也能说明这一点.

图 7(b) 是纯净 ZnO 和 3 种掺杂情况 ZnO 的吸收光谱  $K(\omega)$ . 我们首先分析它们的吸收边. 对于纯净的 ZnO, 计算得出吸收边能量约为 0.89 eV, 对应于光学带隙. 我们知道, 响应区的起始点 (吸收边) 在一定程度上与材料的禁带宽度值直接相关, 由于电子-光子的耦合会引起占据态和未占据态之间的跃迁, 因此本征光学响应的起始点能量应大于或至少等于材料的禁带宽度. 我们计算得到纯净的 ZnO 的禁带

宽度为 0.84 eV, 这符合吸收边能量大于等于带隙的常规, 即  $0.89 \geq 0.84$  eV. 然而从图 7(b) 看到, 3 种掺杂情况的 ZnO 响应起始点均几乎为零. 这一现象我们的解释是: 对于掺杂后的 ZnO, 在靠近本征吸收边的左侧应该存在别的某种跃迁类型, 可能是载流子的带内跃迁. 在通常情况下, 价带的顶部会存在少量的空穴, 这些空穴的存在使部分电子的带内跃迁成为可能, 这些带内跃迁也会吸收光子, 吸收的光子的能量小于禁带宽度, 就会在本征吸收边的左侧形成一个新的吸收带. 当这个新吸收带与本征吸收曲线相连的时候, 可以看到响应起始点左移靠近零点. 由此可以得出结论, 掺杂体系的吸收曲线的起始点左移是带内跃迁的直接结果.

另外, 3 种掺杂情形的吸收光谱  $K(\omega)$  均发生了红移, 近乎一致的在 1.3 eV 处出现吸收峰, 而此峰纯 ZnO 是没有出现的. 对比其他研究人员在理论和实验方面的研究成果<sup>[22-24]</sup>, 我们认为该吸收峰对应处于四配位晶体场中的掺杂离子的 d-d 跃迁. 对于 5.22 eV 附近 Fe 掺杂 ZnO 的明显峰值, 可能起源于分裂的价带与导带间的复合跃迁. Fe 离子的掺入对其跃迁概率产生明显影响, 而 Ni 离子的掺入对这种跃迁影响不大.

## 4. 结 论

利用密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理超软赝势方法, 计算了 Fe, Ni 掺杂及 (Fe, Ni) 共掺杂 ZnO 电子结构和光学性质. 计算发现, 3 种掺杂情况下的 ZnO 均表现出费米能级向高能方向移动, 进入导带, 能带均发生分裂; Fe, Ni 杂质原子均在导带底引入大量由 Fe 3d, Ni 3d 态贡献的自由载流子-电子, 明显提高了 ZnO 的导电性能. (Fe, Ni) 共掺杂的 ZnO 体系介电函数在低能区域接近 Ni 单掺杂情形; 而在高能区则与 Fe 单掺杂更为相似. 相比纯净 ZnO, 掺杂体系的介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  都在 0.46 eV 左右出现了一个高而尖的峰, 认为此峰为掺杂离子的 3d 电子未成键电子态向反键态跃迁产生的. 掺杂体系的吸收光谱  $K(\omega)$  均发生明显的红移, 它们均在 1.3 eV 处出现较强吸收峰, 其中在高能区 (Fe, Ni) 共掺杂与 Ni 单掺杂情形基本相同.



- [ 1 ] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [ 2 ] Xu M , Ji H X 2006 *College Physics* **25** 12 ( in Chinese ) [ 徐 明、纪红宣 2006 大学物理 **25** 12 ]
- [ 3 ] Liu X C , Shi E W , Chen Z Z , Zhang H W , Xiao B , Song L X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252503
- [ 4 ] Li J H , Zhang J Y , Zhao D X , Zhang Z Z , Shen D Z , Fan X W 2007 *J. Northeast Normal University* **39** 1 ( in Chinese ) [ 李金华、张吉英、赵东旭、张振中、申德振、范希武 2007 东北师大学报 **39** 1 ]
- [ 5 ] Xue J S , Lin W , Ma R X , Kang B , Wu Z L 2007 *Liquid Crystals and Displays* **22** 5 ( in Chinese ) [ 薛建设、林 炜、马瑞新、康勃、吴中亮 2007 液晶与显示 **22** 5 ]
- [ 6 ] Jayakumar O D , Gopalakrishnan I K , Shashikala K , Kulshreshtha S K 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 4706
- [ 7 ] Wei Z R , Liu J , Li C , Lin L , Zheng Y B , Ge S Y , Zhang H W , Dong G Y , Dou J H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5521 ( in Chinese ) [ 韦志仁、李 军、刘 超、林 琳、郑一博、葛世艳、张华伟、董国义、窦军红 2006 物理学报 **55** 5521 ]
- [ 8 ] Zhang H W , Wei Z R , Li Z Q , Dong G Y 2007 *Mater. Lett.* **61** 3605
- [ 9 ] Yamamoto T , Katayama Yoshida H 2000 *J. Cryst. Growth* **552** 214
- [ 10 ] Chen L L , Ye Z Z , Lu J G , Chu P K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252113
- [ 11 ] Li Y , Zhao J P , Han J C 2000 *J. Chin. Ceramic Society* **28** 427 ( in Chinese ) [ 李 、赵九蓬、韩杰才 2000 硅酸盐学报 **28** 427 ]
- [ 12 ] Wycckoff R W G 1986 *Crystal Structures* ( 2nd ed ) ( New York : Wiley ) p112
- [ 13 ] Vaithianathan V , Lee B T , Kim S S 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043519
- [ 14 ] Xie X D , Lu D 1998 *Solid Band Theory* ( Shanghai : Fudan University Press ) p17 ( in Chinese ) [ 谢希德、陆 栋 1998 固体能带理论 ( 上海 : 复旦大学出版社 ) 第 17 页 ]
- [ 15 ] Schröer P , Krüger P , Pollmann J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 6971
- [ 16 ] Vogel D , Krüger P , Pollmann J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R14316
- [ 17 ] Katayama-Yoshida H , Sato K , 2003 *Physica B* **327** 337
- [ 18 ] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [ 19 ] Liu E K 2003 *Semiconductor Physics* ( Beijing : Electron Industry Press ) p327 ( in Chinese ) [ 刘恩科 2003 半导体物理学 ( 北京 : 电子工业出版社 ) 第 327 页 ]
- [ 20 ] Freecout J L 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3810
- [ 21 ] Wang Y X , Wang C L , Zhong W L , Zhao M L , Li J C , Xue X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 ( in Chinese ) [ 王渊旭、王春雷、钟维烈、赵明磊、李吉超、薛旭艳 2004 物理学报 **53** 214 ]
- [ 22 ] Duan M Y , Xu M , Zhou H P , Shen Y B , Chen Q Y , Ding Y C , Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 ( in Chinese ) [ 段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359 ]
- [ 23 ] Wang J , Zhang X Q , Mei Z X , Huang S H , Xu Z 2002 *J. Opto. Laser* **13** 11 ( in Chinese ) [ 王 晶、张希清、梅增霞、黄世华、徐 征 2002 光电子·激光 **13** 11 ]
- [ 24 ] Duan M Y , Xu M , Zhou H P , Chen Q Y , Hu Z G , Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 ( in Chinese ) [ 段满益、徐 明、周海平、陈青云、胡志刚、董成军 2008 物理学报 **57** 6520 ]

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

Hu Zhi-Gang<sup>1)</sup> Duan Man-Yi<sup>1)</sup> Xu Ming<sup>1)‡</sup> Zhou Xun<sup>1)‡</sup> Chen Qing-Yun<sup>1)</sup>

Dong Cheng-Jun<sup>1)</sup> Linghu Rong-Feng<sup>3)</sup>

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

<sup>2)</sup> *College of Electronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China*

<sup>3)</sup> *Department of Physical and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*

( Received 15 November 2007 ; revised manuscript received 29 April 2008 )

## Abstract

The band structure, density of states, optical absorption properties and dielectric function of ZnO doped with Fe or Ni and co-doped with Fe and Ni have been investigated by using density functional theory. The calculated results show that the density of states near Fermi level is derived from Fe 3d and Ni 3d states. A new peak appears at 0.46 eV in the imaginary part of dielectric function of doped ZnO. Moreover, the optical absorption spectrum shows an obvious red shift, and a strong peak is observed at 1.3 eV after doping. The above results were qualitatively discussed in combination with the experimental and calculated results reported in the literature.

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

**PACC :** 7115A, 7120H, 7280C, 7865J

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

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

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail : zhouxun99 @ 163. com