

Cu-Co共掺杂ZnO光电性质的第一性原理计算*

何静芳 郑树凯[†] 周鹏力 史茹倩 闫小兵

(河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

(2013年8月27日收到; 2013年10月30日收到修改稿)

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了本征 ZnO, Cu 10^{21} cm $^{-3}$ 单掺杂 ZnO, Co 单掺杂 ZnO, Cu-Co 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质. 结果表明, 在本文掺杂浓度数量级下, Cu, Co 单掺杂可以提高 ZnO 的载流子浓度, 从而改善 ZnO 的导电性, Cu-Co 共掺杂时 ZnO 半导体进入简并状态, 呈现金属性. 这三种掺杂 ZnO 均会在可见光和近紫外区域出现光吸收增强现象, 其中由于 Cu 离子与 Co 离子之间的协同效应, Cu-Co 共掺杂 ZnO 对太阳光的吸收大幅增加, 因此 Cu-Co 共掺杂 ZnO 可以用于制备高效率的太阳电池.

关键词: Cu-Co 共掺 ZnO, 第一性原理, 电子结构, 光学性质

PACS: 63.20.dk, 71.20.-b, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.63.046301

1 引言

ZnO 作为继 GaAs 之后的新一代宽禁带半导体材料, 其禁带宽度为 3.37 eV. 与其他光电子材料相比, ZnO 具有很多优良的性能从而拥有广阔的应用前景. ZnO 在制备稀磁半导体材料方面有很大的优势, 主要表现在以下几方面: 首先, 过渡金属原子在 ZnO 中的固溶度很高; 其次, ZnO 材料来源丰富、无毒性、化学稳定性好, 制备条件相对温和; 同时, ZnO 具有很高的激子结合能 (60 meV), 其比室温热离化能高很多. 因此, ZnO 是一种非常有前途的光电子器件衬底材料^[1]. Cu, Co 作为过渡金属, 其对 ZnO 磁学性质的影响已被人们广泛研究. Li 等^[2]用离子注入法制备了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜, 在 Cu 掺杂 ZnO 薄膜中观察到了室温铁磁性, 并推断铁磁性来源于掺杂造成的晶格缺陷和 Cu $^{2+}$ 对 Zn $^{2+}$ 的替位作用. Ran 等^[3]用分子束外延法制备了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜及 Cu-Li 共掺杂 ZnO 薄膜, 发现 Zn 空位对样品室温铁磁性有重要影响. 李志文等^[4]采用直流磁控反应共溅法制备了 Co 掺杂 ZnO

薄膜发现真空退火再空气退火后, 样品铁磁性明显减弱. 目前对蓝光和紫外光等短波长光电器件的需求越来越迫切, 因此 ZnO 等宽禁带半导体的研究备受人们关注. 在不改变 ZnO 晶格常数的条件下, Cu, Co 掺杂可以显著改变 ZnO 的光学性质, 特别是对 ZnO 的发光性能, Cu, Co 原子掺杂起到很好的促进作用. 于业梅等^[5]采用脉冲激光沉积方法在不同温度的 Si 衬底上制备 ZnO 薄膜, 在室温光致发光 (PL) 谱中发现样品除了在 380 nm 附近出现紫外发光峰外, 在 460 nm 附近还出现了蓝光发光峰, 真正意义上实现了 ZnO 薄膜的蓝光发射. 文献^[6]利用溶液凝胶法制备了纳米结构的 Cu 掺杂 ZnO 稀磁半导体, 在 PL 谱中观察到紫外带边和可见光区的两个发射峰, 并且随着 Cu 掺杂量的增加, 紫外峰猝灭, 可见峰发射增强. 文献^[7]采用溶胶-凝胶旋涂法在玻璃衬底上制备了不同掺杂浓度的 Co 掺杂 ZnO 薄膜, 观察到所有样品的 PL 谱中都出现了较强的蓝光双峰发射和较弱的绿光发射, 发现 Co 元素的掺入改变了薄膜的禁带宽度、锌填隙缺陷和氧位错缺陷浓度, 并且通过控制掺杂量可以有效地调制薄膜中的蓝光峰和绿光峰. 在

* 国家自然科学基金 (批准号: 61306098) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhshk@126.com

ZnO 中也可以用 Cu, Co 进行共掺杂, 由于 Co 原子掺入后存在变价, 对于 Co^{3+} 取代 Zn^{2+} 的格位会对其邻近的 Cu^+ 进行电荷补偿, 使 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} , 从而使得 ZnO 具有更丰富的能带结构, 这将对 ZnO 的光学性质产生很大的影响. 文献 [8] 用电子束蒸发沉积法制备了 Cu-Co 共掺杂 ZnO 薄膜, 分析了不同浓度 Cu 掺杂含量对 Cu-Co 共掺杂 ZnO 发光性能的影响, 发现适量的 Cu 掺杂能够获得强蓝光发射. 吴定才等 [9] 用凝胶法在玻璃衬底上制备 Cu 单掺杂、Co 单掺杂和 Cu-Co 共掺杂的 ZnO 薄膜, 通过金相显微镜观察发现 Cu, Co 掺杂会影响 ZnO 薄膜中氧空位、锌空位和锌填隙等缺陷的浓度, 从而调节了样品蓝光-绿光发光带的强度.

综上所述, Cu, Co 掺杂对 ZnO 的性能有重要影响. 虽然实验上已经对 Cu-Co 共掺杂 ZnO 进行了研究, 但是对 Cu-Co 共掺杂协同效应的本质还有待进一步的研究. 到目前为止, 从理论上对 Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质 (尤其是光吸收性质) 进行计算和分析的研究尚未见报道. 研究 ZnO 薄膜的光吸收和光透射特性对制备 ZnO 基太阳能电池和透明电极有重要价值. 因此, 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理对 Cu 单掺杂、Co 单掺杂以及 Cu-Co 共掺杂的 ZnO 进行了计算, 并对计算得到的结果进行了分析和讨论, 以期对相关实验提供一定的理论支撑.

2 模型和方法

2.1 理论模型

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 所属空间群为 $P6_3mc$, 其晶胞由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积在 c 轴方向反向嵌套而成. ZnO 晶格常数的实验值为 $a = b = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 本文对 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 超晶胞进行理论计算研究, 利用 Cu 原子、Co 原子代替 Zn 原子, 在计算之前首先对不同元素掺杂的 ZnO 进行几何优化, 共掺杂 ZnO 超晶胞模型如图 1 所示.

2.2 计算方法

本文所有的计算工作均利用 CASTEP 软件包完成. CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序, 在晶体周期性势场中采用周期性边界条件, 电子波函数用平面波基组展开.

为了尽量减少平面波基矢, 采用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用势, 电子-电子相互作用的交换关联势由广义梯度近似 (GGA) 校正, 并采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 所提出的关联梯度修正泛函. 利用数值化的原子轨道作基矢, 基函数采用双指极基组, 迭代过程中收敛精度为每原子 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 原子间相互作用力的收敛精度为 0.03 eV/\AA , 晶体内应力收敛精度为 0.05 GPa , 原子的最大位移收敛精度为 0.01 \AA , 平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 300 \text{ eV}$, 在优化系统结构和计算总能量时布里渊区的 k 空间网格点均为 $2 \times 2 \times 2$, 选取 Zn, O, Cu, Co 的价电子组态分别为 $\text{Zn-}3d^{10}4s^2$, $\text{O-}2s^22p^3$, $\text{Cu-}3d^{10}4s^1$, $\text{Co-}3d^74s^2$.

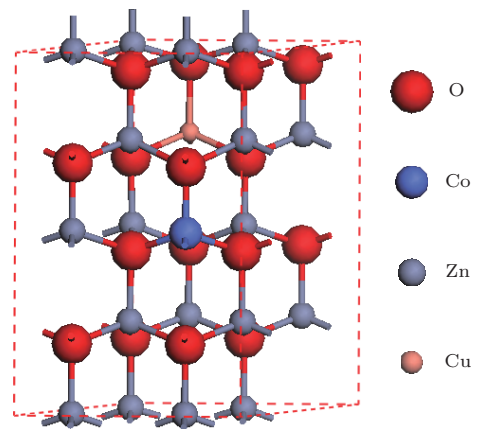


图 1 Cu-Co 共掺杂 ZnO 的 $(2 \times 2 \times 2)$ 超晶胞模型

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

几何优化后折合的超晶胞参数列于表 1. 由表 1 可知, Cu 和 Co 的掺入对 ZnO 晶胞参数影响不大, 但掺杂后 ZnO 晶胞体积 V 比未掺杂的 ZnO 晶胞体积小, 其中共掺杂时 ZnO 晶胞体积最小. 分析沿 c 轴方向的内应力, 薄膜的内应力 δ [9] 为

$$\delta = 4.536 \times 10^{11} (c_0 - c) / c_0, \quad (1)$$

其中 $c_0 = 10.411 \text{ \AA}$. 显然, 优化后本征 ZnO 和掺杂 ZnO 在 c 轴方向上均有 $\delta < 0$, δ 表现为张应力, 这与实验得到的结果一致 [9].

表 2 为优化后 ZnO 各原子间的重叠集居数, 其中部分数据已取平均值. 由表 2 可知, 对于未掺杂的 ZnO, Zn 原子和 O 原子之间为包含离子键成分的共价键 [1]. 掺杂后体系的电荷发生了重新分配,

掺杂原子对周围原子的成键影响很大. 但从表 2 可以看出, 对整个超晶胞求平均后掺杂体系的 Zn—O 键的重叠集居数变化不大. 由于晶体的各向异性, Cu, Co 替代 Zn 后与周围的 O 发生作用, 在不同方向上成键的强弱不同. 在掺杂体系中, Cu—O 键和 Co—O 键与 Zn—O 键相比, 在平行于 c 轴的方向上, 集居数变小, 成键的共价性减弱, 离子性增强, 在垂直于 c 轴的方向上, 集居数稍有增加, 成键的共价性增强. 与单掺杂体系相比, Cu-Co 共掺杂后, Cu 原子的集居数变得更小, 说明 Co 的掺入减小了 Cu 周围的电子云密度, 对 Cu 离子具有氧化作用, 在共掺杂体系中将出现 Cu^+ 与 Cu^{2+} 两种价态的 Cu 离子.

3.2 能带结构和态密度分析

图 2 是掺杂前后 ZnO 的能带结构, 为了更加清晰, 图中只给出了费米能级 (0 eV 处为费米能级) 附近 (-4—4 eV) 的能带结构. 从图 2(a) 可以看出, 未掺杂 ZnO 的价带顶和导带底都位于 G 点处, 说明 ZnO 为直接带隙半导体, 禁带宽度 $E_g = 0.73$ eV. 此计算结果与文献 [10] 得到的结果完全一致, 但比实验值 ($E_g = 3.37$ eV) 偏低. 这主要是 GGA 存在 E_g 计算值偏低的普遍性问题所致. 对于本文计

算的本征 ZnO 结构, 由于 Zn-3d 态的能量被过高估计, 使得其与 O-2p 态之间的相互作用增强, 以致于价带带宽增大, 所以计算得到的 ZnO 带隙宽度偏低 [11]. 这些并不影响对 ZnO 电子结构及相关性质的理论分析. 从图 2(b) 可以看出, 与未掺杂 ZnO 相比, 掺入 Cu 后, Cu 掺杂 ZnO 的导带结构与之相似, 价带趋于平缓, 价带和导带均下移, 带隙展宽, 并在禁带中引入了杂质能带, 费米能级远离价带, 靠近导带, 穿过杂质能带且相对靠下, 因此将在杂质能带中产生更多空穴, 属于 p 型掺杂. 从图 2(c) 可以看出, 与未掺杂 ZnO 相比, 掺入 Co 后, 导带出现平缓的能带, 在禁带中同样出现了杂质能带, 费米能级几乎与导带底重合, 属于 n 型掺杂. Cu-Co 共掺后, 部分杂质能级与导带相连, 费米能级处的能带结构更加丰富, 这是因为相对于单掺杂情况, 共掺杂的协同效应使 Cu 离子和 Co 离子有更多的价态, 费米能级进入导带, 半导体发生简并并呈现金属性. 本文掺杂浓度的数量级在 10^{21} cm^{-3} , 属于高掺杂 (当掺杂浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时被认为是高掺杂的半导体 [12]). 当杂质浓度过高时, 体系中载流子数目增多, 泡利不相容原理将不可忽视, 电子对量子态的占据将服从费米分布, 因此半导体进入简并状态.

表 1 优化后的超晶胞参数

	本征 ZnO	Zn _{0.9375} Cu _{0.0625} O	Zn _{0.9375} Co _{0.0625} O	Zn _{0.875} Cu _{0.0625} Co _{0.0625} O
$a/\text{\AA}$	6.617	6.610	6.618	6.616
$c/\text{\AA}$	10.671	10.684	10.672	10.661
$V/\text{\AA}^3$	404.945	404.442	404.905	404.282

表 2 优化后 ZnO 各原子间的重叠集居数

	本征 ZnO	Cu 掺杂 ZnO	Co 掺杂 ZnO	Cu-Co 共掺杂 ZnO
Zn—O(平行于 c 轴)	0.42	0.42	0.41	0.41
Zn—O(垂直于 c 轴)	0.39	0.38	0.38	0.38
Cu—O(平行于 c 轴)	—	0.32	—	0.29
Cu—O(垂直于 c 轴)	—	0.40	—	0.36
Co—O(平行于 c 轴)	—	—	0.37	0.40
Co—O(垂直于 c 轴)	—	—	0.41	0.43

图 3 为本征 ZnO 及各掺杂 ZnO 的总态密度 (TDOS) 以及分态密度 (PDOS). 对于本征 ZnO, 导带部分主要由 Zn-4s 态提供, -6—0 eV 的价带由 O-2p 轨道与 Zn-3d 轨道杂化形成, 另外, 在 -18—-16 eV 处存在的孤立能带由 O-2s 态形成. 掺杂后,

ZnO 的态密度整体形状变化不大, 但都向低能方向移动. 单掺杂 Cu 时, 一部分 Cu-3d 态与 O-2p 态和 Zn-3d 态共同构成价带, 增加了价带的电子态密度, 另一部分 Cu-3d 态在禁带中形成杂质能级, 有助于电子从价带到导带的跃迁, 增加了 ZnO 的电导率.

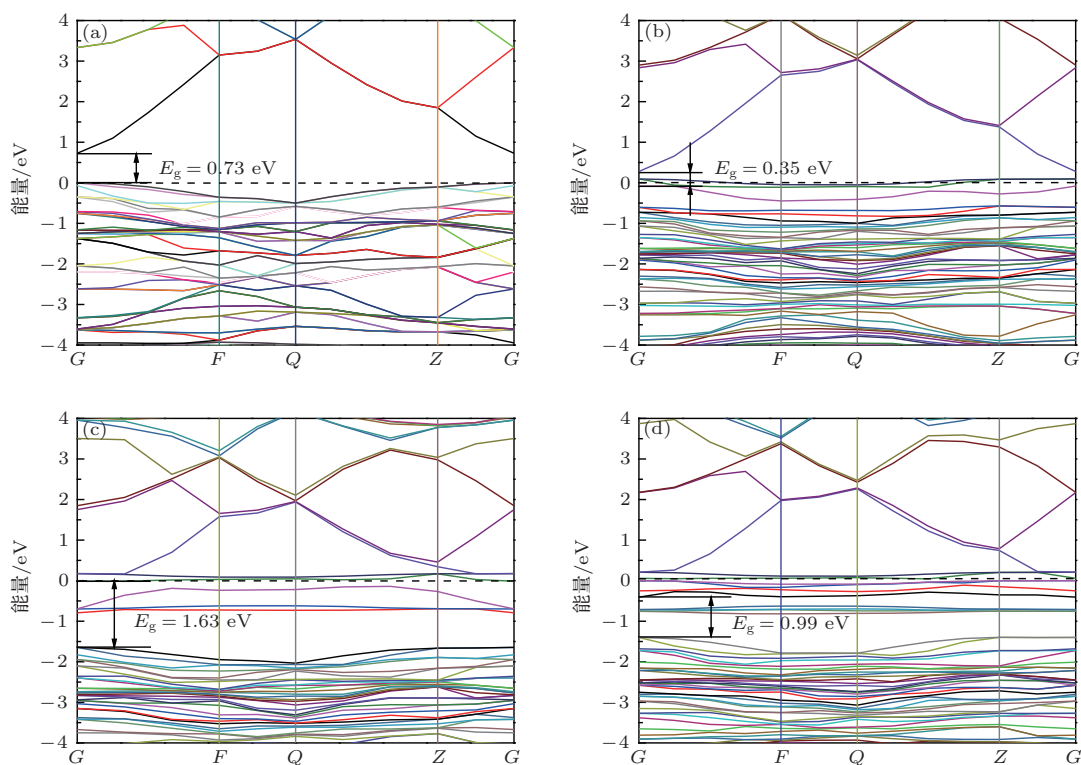


图2 未掺杂 ZnO 及各掺杂 ZnO 的能带结构 (a) 未掺杂; (b) 掺杂 Cu; (c) 掺杂 Co; (d) Cu-Co 共掺杂

实验中已得出在 ZnO 中掺入 Cu 元素将导致无辐射跃迁的增强^[13], 所以 Cu 掺杂降低了 ZnO 薄膜的发光效率, 具有明显的发光猝灭效应. 这说明 Cu 掺杂后引入的杂质能带与导带及价带的能量差均不满足 $\Delta E = \hbar\omega$. 单掺杂 Co 时, 由于 Co-3d 态与 Cu-3d 态有明显区别, 在 $-2 \sim -1$ eV 区域内 Co-3d 态电子密度极小, 这相当于 Co-3d 态被分为两部分, 一部分在 -3.88 eV 处, 一部分在 0 eV 处, 这两部分分别与 O-2p 态作用后使 O-2p 态也分裂为两部分, 由此产生了禁带. 同样, 在 Cu-Co 共掺杂 ZnO 体系中, Co-3d 态与 Cu-3d 态作用, Cu-3d 态电子也被分离为两部分, 同时在费米能级处 Cu-3d 态电子密度大幅增加, 这将会影响到电子在各量子态之间的跃迁.

3.3 光学性质

在第一性原理研究中, 主要通过介电函数研究材料的光学性质. 在线性响应范围内, 固体的宏观光学响应函数通常由光的复介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 描述^[14]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (2)$$

其中, ω 是频率, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别为介电函数的实部和虚部. 介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 是与光学吸

收直接相关的, 它可以根据电子跃迁的选择定则, 由占据态的电子波函数与未占据态的电子波函数之间的矩阵元计算得出. 实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以利用 Kramers-Krönig 关系由虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 计算得到. 其他的光学常数都可由 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 利用下式计算得到:

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

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

其中 $\alpha(\omega)$ 和 $R(\omega)$ 分别为吸收系数和反射率.

因为密度泛函理论计算得到的带隙通常比实验值小, 所以在计算光学性质时可用剪刀算符对带隙进行校正. 剪刀算符取 ZnO 禁带宽度的实验值 ($E_g = 3.37$ eV) 与 ZnO 禁带宽度的计算值 ($E_g = 0.73$ eV) 之差 2.64 eV. 垂直入射光的极化方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向.

图 4 为本征 ZnO 及各掺杂 ZnO 的介电函数虚部. 从图 4 可以看出, 本征 ZnO 的介电谱存在三个明显的峰, 分别位于 4.3 , 9.0 和 12.9 eV 处, 与文献^[13] 计算得到的结果 (4.1 , 9.0 , 13.0 eV) 十分接近. 由对 ZnO 的能带结构和分态密度的分析可知, 第一个峰主要来源于价带附近的 O-2p 态电子与导带底附近的 Zn-4s 态电子之间的跃迁, 第二个峰主要是

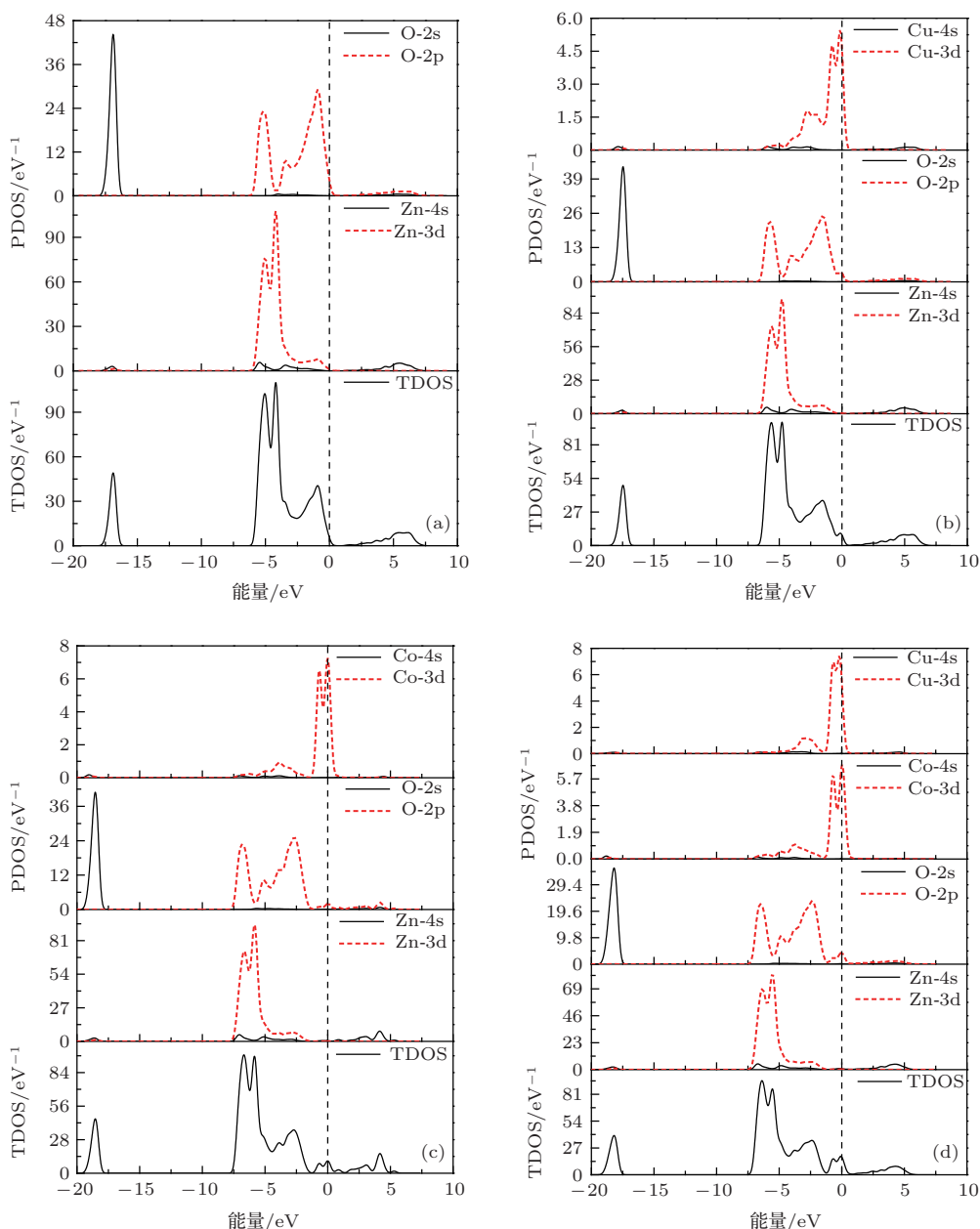


图3 本征 ZnO 及各掺杂 ZnO 的态密度 (a) 本征 ZnO; (b) Cu 掺杂 ZnO; (c) Co 掺杂 ZnO; (d) Cu-Co 共掺杂 ZnO

由价带中 Zn-3d 态电子与 O-2p 态电子之间的跃迁引起的, 第三个峰则是由价带中 Zn-3d 态电子与 O-2s 态电子之间的跃迁引起^[15]. 从图 4 还可以看出, 掺杂对光学性质的影响主要集中在能量较低的区域, 而能量较高的区域受到的影响极小. 在掺杂体系中, 4.3 eV 处的峰消失, 在 3 eV 处出现了一个高峰, 其中以共掺杂体系峰值为最大. 这来源于 Cu-3d 态电子和 Co-3d 态电子与导带底附近 O-2p 态电子之间的跃迁, 而对于共掺杂体系, Cu-3d 态电子的跃迁和 Co-3d 态电子的跃迁进一步增加了峰值.

图 5 为本征 ZnO 及各掺杂 ZnO 的吸收谱. 从

图 5 可以看出, 掺杂体系的吸收边相对于未掺杂体系的吸收边发生红移. 这是由于高掺杂产生了 Burstein-Moss 效应. 实验上已得出 Cu 掺杂会使 ZnO 近紫外区域的吸收边向长波方向移动, 并将原因归结为掺杂后半导体薄膜载流子浓度的增加^[16], 这与本文对电子结构的分析得出的结论相一致. 单掺杂 Cu, Co 时, 吸收系数的增加集中在可见光和近紫外区域. Cu-Co 共掺杂时, 在 4.3—7.5 eV 紫外区域吸收系数也有明显的增加. 由上述对态密度的分析可知, Co 的掺入使 Cu 离子在费米能级处的电子态密度大幅增加, 而 Cu-3d 态电子和 Co-3d 态电子与 Zn-3d 态电子的跃迁恰好增

加了紫外区域的光吸收系数. 由此可知, 由于Cu原子与Co原子之间的相互作用, Cu-Co共掺杂会大幅增加ZnO对太阳光的吸收.

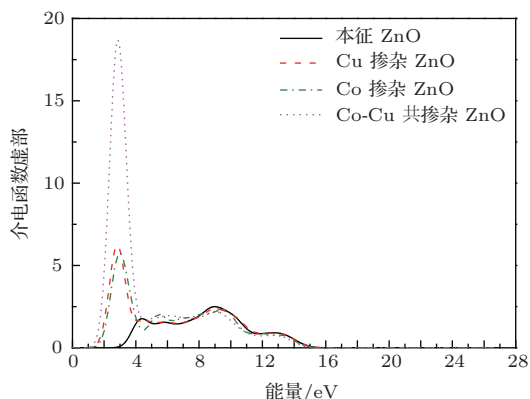


图4 本征ZnO及各掺杂ZnO的介电函数虚部

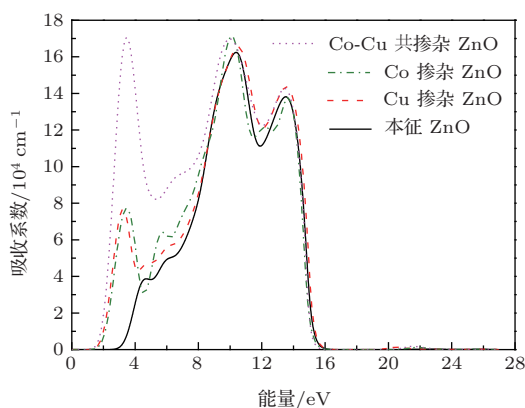


图5 本征ZnO及各掺杂ZnO的吸收谱

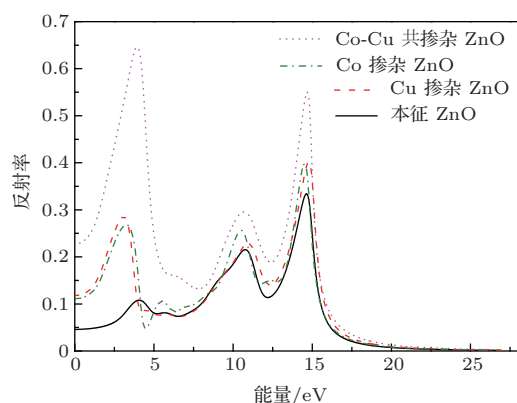


图6 本征ZnO及各掺杂ZnO的反射谱

图6为本征ZnO及各掺杂ZnO的反射谱. 从图6可以看出, 掺杂后ZnO的反射率增加, 尤其是Cu-Co共掺杂时在所计算的能量范围内ZnO的反射率均有增加, 在可见光和近紫外区域增加尤为明显. 根据能量守恒, 光子在经过物体时, 能量分为三部分, 一部分被吸收, 一部分被反射, 剩下的光子

会透射出物体. 通过计算发现, 掺杂后ZnO的吸收系数和反射率都增加, 所以ZnO的透射率下降. 实验中已发现^[16], ZnO薄膜的自由载流子浓度和电导率随Cu掺杂量的增加而增大. 根据Maxwell电磁理论可知, ZnO薄膜的吸收系数也会增加, 因此ZnO薄膜透射率会随Cu掺杂量的增加而减小. 综上所述, 图6给出的计算结果与实验结果相一致.

4 结论

本文采用第一性原理平面波超软赝势方法对本征ZnO, Cu, Co单掺杂ZnO, Cu-Co共掺杂ZnO的几何构型、能带结构、态密度和光学性质进行了分析. 结果表明: 掺杂减弱了ZnO中平行于c轴方向的共价键, 增强了ZnO中垂直于c轴方向的共价键. 与Cu单掺杂体系相比, Cu-Co共掺杂ZnO的Cu—原子的集居数变得更少, 表明Co的掺入对Cu离子具有氧化作用, 共掺杂体系中将出现Cu⁺和Cu²⁺两种价态的Cu离子; 在ZnO中, 单掺杂Cu增加了杂质能带空穴浓度, 属于p型掺杂, 单掺杂Co增加了导带电子浓度, 属于n型掺杂, 两种掺杂都可以提高ZnO中的载流子浓度, 进一步提高了ZnO的导电性, 而Cu-Co共掺杂后ZnO半导体进入简并状态, 呈现金属性. 掺杂可以增加ZnO对太阳光的吸收, 在Cu-Co共掺杂ZnO体系中, Co-3d态与Cu-3d态之间的作用使后者分离为两部分, 同时在费米能级处Cu-3d态电子密度大幅增加. Cu-Co共掺杂不但使得ZnO对可见光和近紫外区域的光子能量吸收大幅增加, 而且ZnO在紫外区域的吸收也有很大的改善, 因此Cu-Co共掺杂ZnO可以用于制备高效率的太阳电池.

感谢刘保亭教授为本文提供CASTEP软件并参与计算结果的讨论.

参考文献

- [1] Yu P Q 2010 *M. S. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [于培清 2010 硕士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [2] Li T J, Li G P, Gao X X, Chen J S 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 087501
- [3] Ran C J, Yang H L, Wang Y K, Hassan F M, Zhou L G, Xu X G, Jiang Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067503
- [4] Li Z W, Qi Y K, Gu J J, Sun H Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137501 (in Chinese)[李志文, 岂云开, 顾建军, 孙会元 2012 物理学报 **61** 137501]

- [5] Yu Y M, Li Q S, Li X K, Xu Y D, Meng Y F 2010 *Laser Techn.* **34** 456 (in Chinese) [于业梅, 李清山, 李新坤, 徐言东, 蒙岩峰 2010 激光技术 **34** 456]
- [6] Xing B Y, Niu S F 2012 *J. Mater. Sci. Eng.* **30** 333 (in Chinese) [邢伯阳, 牛世峰 2012 材料科学与工程学报 **30** 333]
- [7] Wu Y N, Wu D C, Deng S H, Dong C J, Ji H X, Xu M 2012 *J. Sichuan Normal Univ.* **35** 95 (in Chinese) [吴艳南, 吴定才, 邓思浩, 董成军, 纪红萱, 徐明 2012 四川师范大学学报 **35** 95]
- [8] Li A X, Bi H, Liu Y M, Wu M Z 2008 *Chin. J. Lumin.* **29** 289 (in Chinese) [李爱侠, 毕红, 刘艳美, 吴明在 2008 发光学报 **29** 289]
- [9] Wu D C, Hu Z G, Duan M Y, Xu L X, Liu F S, Dong C J, Wu Y N, Ji H X, Xu M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7261 (in Chinese) [吴定才, 胡志刚, 段满益, 徐禄祥, 刘方舒, 董成军, 吴艳南, 纪红萱, 徐明 2009 物理学报 **58** 7261]
- [10] Li H L, Zhang Z, Lü Y B, Huang J Z, Zhang Y, Liu R X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 047010 (in Chinese) [李泓霖, 张仲, 吕英波, 黄金昭, 张英, 刘如喜 2013 物理学报 **62** 047010]
- [11] Yuan D, Huang D H, Luo H F, Wang F H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6457 (in Chinese) [袁娣, 黄多辉, 罗华锋, 王藩侯 2010 物理学报 **59** 6457]
- [12] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2011 *The Physics of Semiconductors* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p86 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2011 半导体物理学 (北京: 电子工业出版社) 第 86 页]
- [13] Duan Z F, Wang X Q, He A L, Cheng Z M 2011 *J. Atom. Mol. Phys.* **28** 343 (in Chinese) [段壮芬, 王新强, 何阿玲, 程志梅 2011 原子与分子物理学报 **28** 343]
- [14] Shen X C 1992 *The Optical Properties of Semiconductors* (Beijing: Science Press) p24 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光学性质 (北京: 科学出版社) 第 24 页]
- [15] Gui Q F, Cui L, Pan J, Hu J G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087103 (in Chinese) [桂青凤, 崔磊, 潘靖, 胡经国 2013 物理学报 **62** 087103]
- [16] Ma S Y, Mao L M, Ma H, Shi X F, Zhou T T, Ding J J 2010 *J. Northwest Normal Univ.* **46** 37 (in Chinese) [马书懿, 毛雷鸣, 马慧, 史新福, 周婷婷, 丁继军 2010 西北师范大学学报 **46** 37]

First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co*

He Jing-Fang Zheng Shu-Kai[†] Zhou Peng-Li Shi Ru-Qian Yan Xiao-Bing

(College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 27 August 2013; revised manuscript received 30 October 2013)

Abstract

The electronic structures and optical properties of intrinsic, Cu, Co doped and Cu-Co codoped ZnO compounds are calculated using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the the density functional theory. The results show that the conductivity of ZnO can be improved by doping Cu and Co because of the increase of the carrier concentration under the order of magnitude of doping concentration in this paper. Cu-Co codoping leads to the degeneration and makes ZnO metallic. Thses three kinds of dopings can cause light absorption enhancement phenomenon in the visible and near ultrasoft regions, in which Cu-Co codoping greatly increases the absorption of solar light due to the synergistic effect between Cu ions and Co ions, which can be used to prepare the high efficiency solar cells.

Keywords: ZnO codoped with Cu-Co, first-principles, electronic structure, optical properties

PACS: 63.20.dk, 71.20.-b, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.63.046301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61306098).

[†] Corresponding author. E-mail: zhshk@126.com