

Cd 掺杂纤锌矿 ZnO 电子结构的第一性原理研究^{*}

唐 鑫¹⁾ 吕海峰²⁾ 马春雨¹⁾ 赵纪军³⁾ 张庆瑜^{1)†}

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

2) 中国科学院计算机网络信息中心超级计算中心, 北京 100080)

3) 大连理工大学高科技研究院, 大连 116024)

(2007 年 5 月 15 日收到, 2007 年 7 月 12 日收到修改稿)

采用密度泛函理论结合投影缀加波方法, 对掺杂 Cd 导致 ZnO 禁带宽度下降的机理进行了研究. 通过对掺杂前后电子能带结构、态密度以及分态密度的计算和比较, 发现 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 价带顶端 (VBM) 始终由 O-2p 占据, 而导带顶端 (CBM) 则由 Cd-5s 与 Zn-4s 杂化轨道控制. 随着掺杂浓度的增加, 决定带隙宽度的 CBM 的位置下降, 同时 VBM 的位置上升, 从而导致了带隙的变窄, 出现了红移现象. 此外, Cd 掺杂会使晶胞发生膨胀, 这种张应变也是导致 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度变小的原因之一.

关键词: 密度泛函理论, 电子结构, Cd 掺杂 ZnO

PACC: 7115M, 7115H

1. 引言

氧化锌作为新一代的宽带半导体材料, 具有优异的光学、电学以及压电性能, 在发光二极管、光探测器、电致荧光器件、透明导电膜、气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用^[1-3]. 自从 Tang 等^[4]报道了 ZnO 薄膜的近紫外受激发射现象以后, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点. 目前, 人们主要致力于以氧化锌薄膜为基础的光电器件的制备, 而制备的前提就是实现氧化锌能带的调制. 实验研究^[5-7]发现, 在 ZnO 中掺入 Cd 可以形成 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元合金, 随着 Cd 含量的增加, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度变小, 引起红移效应, 因此通过控制合金中 Cd 的含量, 可以在紫外-可见光波段内有效地调节 ZnO 的禁带宽度. 针对 Cd 掺入引起的红移效应, 目前较少理论研究, 并没有真正从 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 电子结构的角度上对红移现象进行详细的讨论.

对于 ZnO 掺杂问题, 人们大都是借助于第一性原理计算, 从电子结构的角度进行分析和讨论. Huang 等^[8]运用第一性原理研究了 Cu 掺杂 ZnO 后的电子结构以及铁磁稳定性; 靳锡联等^[9]根据 Mg

掺杂 ZnO 前后电子结构的变化, 发现了掺杂后带隙变宽的原因; 同样 Hu 等^[10]通过电子结构计算分析了 Co 掺杂 ZnO 后的铁磁性质. 本文从第一性原理出发, 采用超原胞模型计算了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的电子结构随 Cd 掺杂量 x 的变化, 并分析了应变对 ZnO 能带的影响, 从理论上对红移效应进行了分析.

2. 模型构建与计算方法

本文计算中采用的纤锌矿结构 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 的超原胞模型, 如图 1 所示. 超原胞模型由 8 个 ZnO 单胞组成, 每个单胞包含 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子, 一共 32 个原子. 当其中一个 Zn 原子被 Cd 原子取代时, 形成 $\text{Cd}_{0.0625}\text{Zn}_{0.9375}\text{O}$ 三元合金. 改变超元胞中取代 Zn 原子的 Cd 原子数目, 就可以得到不同 Cd 掺杂量的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元合金 ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$).

本文的第一性原理计算采用的是密度泛函理论 (DFT)^[11]结合投影缀加波 (projector augmented wave, PAW)^[12-14]方法的 VASP (Vienna *Ab Initio* Simulation Package) 软件包^[15]. 电子和电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation,

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10605009) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

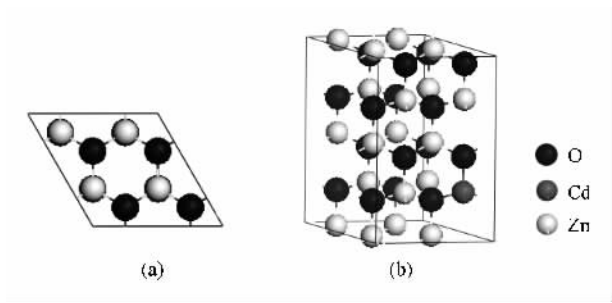


图 1 包含一个 Cd 掺杂原子的 ZnO(2×2×2)超原胞模型
(a)为俯视图;(b)为侧视图

GGA)^[16]的 PW91 泛函^[17]进行处理.平面波的截断能量为 650 eV,全布里渊区的求和使用 7×7×4 的 Monkhorst-Pack 型 *k* 点网格^[18,19].测试计算表明,进一步增加平面波截断能量和 *k* 点数目对计算结果的影响可以忽略.当系统总能量变化稳定在 1.0×10⁻⁵ eV 内时,电子结构的自洽场(SCF)计算停止并认为达到收敛.进行原子结构弛豫时,当每个原子上的作用力小于 0.01 eV/atom 时,弛豫过程结束.此外,在计算的过程中,O(2s,2p),Zn(3d,4s)和 Cd(4d,5s)电子被看作价电子处理,价电子与原子芯之间的相互作用以 PAW 势描述.

3. 结果和讨论

3.1. ZnO ,CdO 结构优化和电子结构

首先,对纤锌矿结构的 ZnO ,CdO 单胞进行了结构优化,结果如表 1 所示.计算所得的 ZnO 晶格常数为 *a* = 0.328 nm ,*c* = 0.5297 nm. 仅与实验值^[20]偏差 1%左右,结合能为 7.527 eV. 也与实验值^[20]符合

很好.此外,本文对 CdO 的计算结果也与前人的理论计算值^[21,23]是一致的.这说明我们所采用的计算方法和计算中所选取的参数设置是可靠的.

表 1 结构优化后 ZnO 和 CdO 单胞的晶格常数以及每个 ZnO 或 CdO 分子结合能与实验值和其他理论计算值的比较

	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c/a</i>	结合能/eV (每分子)	文献
ZnO	0.3280	0.5297	1.615	7.53	本文
	0.3258	0.5220	1.602	7.52	实验 ^[20]
	0.3283	0.5309	1.617	7.20	理论 ^[21]
	0.3292	0.5292	1.608	7.69	理论 ^[22]
CdO	0.3674	0.5811	1.582	6.29	本文
	0.3678	0.5825	1.584	5.97	理论 ^[21]
	0.3660	0.5560	1.519	5.30	理论 ^[23]

根据优化后的晶体结构,我们计算了纤锌矿结构的 ZnO ,CdO 的总电子态密度(DOS),分态密度(PDOS)和能带结构.图 2 为 ZnO 的能带结构和电子态密度分布.由图 2(a)可知,ZnO 的禁带宽度最窄的地方出现在 Γ 点上,为直接带隙.在 Γ 点处,VBM 与 CBM 之间带隙宽度为 0.752 eV,与其他 DFT 的计算值(如 Schleife^[21]报道为 0.73 eV ;Janotti^[24]报道为 0.80 eV)是一致的,但这个理论值与实验值 3.37 eV 相比明显偏小.一般认为,导致计算结果偏差的原因主要是 GGA(或 LDA)近似下的 DFT,对电子与电子之间的交换关联作用处理不足引起的^[25],但是由于本文更多的是关注于在不同掺杂量下,带隙的相对变化规律,而且计算体系和计算的参数都相同,不同的只是掺杂量,因此尽管计算的绝对值与

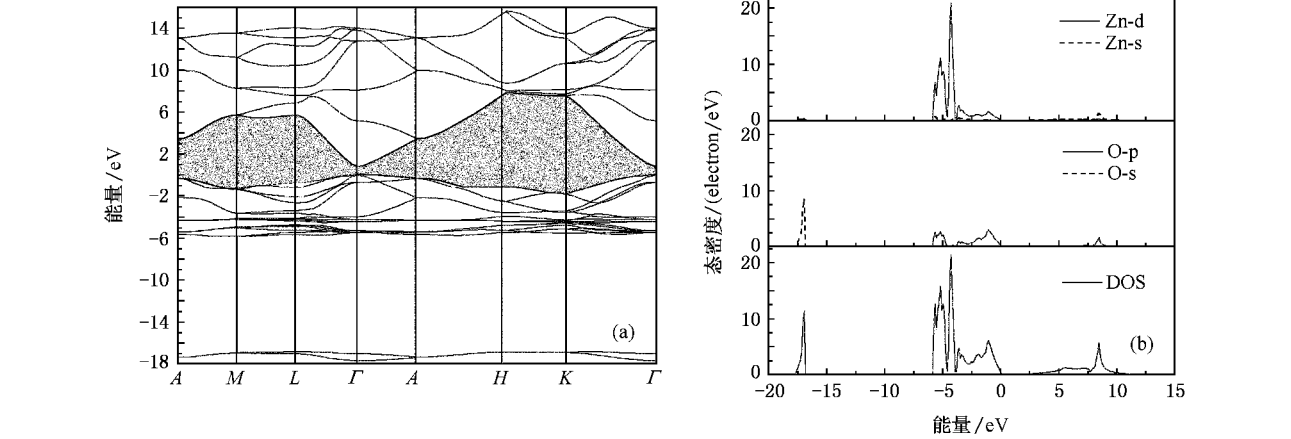


图 2 (a)纤锌矿 ZnO 的能带结构,阴影部分为禁带;(b)DOS 和 PDOS 定义纯 ZnO 的 VBM 为能量零点

实际有偏差,但是使用 GGA 得到的禁带宽度变化规律是可信的. 类似讨论带隙变化的工作也都广泛采用 GGA(或 LDA)近似^[9,26-28].

结合图 2 中的 DOS 以及 Zn 和 O 的 PDOS,我们发现 ZnO 的价带最底部由 O-2s 态占据,在高能区则主要由 Zn-3d 电子和 O-2p 电子杂化而成. Zn-3d 电子主要分布在 -5.82—-4.02 eV 的能量区间,O-2p 电子主要分布在 -3.02—0.00 eV 的区间,即 VBM 主要由 O-2p 电子主导. 导带(CM)主要是由 Zn-4s 电子占据,因此 CBM 的位置自然取决于 4s 电子的最低能量. 所以 ZnO 的带隙宽度主要由 O-2p 和 Zn-4s 电子所决定.

计算得到的 CdO 的能带结构、DOS 以及 PDOS 如图 3 所示. 与 ZnO 相比,CdO 禁带附近的导带底

与价带顶交叉,交叉区域以 Γ 点为中心,带隙宽度为 -0.194 eV. 这同样是由于 GGA 近似下的 DFT 计算过低地估计了能带宽度. 由于没有实验的测量数据,无法直接将我们的计算值与实验直接比较. 与其他的 DFT 理论计算结果(如 Moon^[29]报道为 -0.24 eV;Janotti^[24]报道为 -0.34 eV)相比,我们的计算值还是大致合理的.

比较计算得到的 ZnO 与 CdO 的能带结构,可以发现 CdO 的导带与 ZnO 的导带形状相似,可以看作是平行的. 而 CdO 价带结构却与 ZnO 有着一定的区别. 由图 3(b)可以看出,尽管 O-2p 和 Cd-4d 分别占据价带的高能态和低能态,但 O-2p 和 Cd-4d 分态密度分布是局域化的,他们之间的杂化程度比较低,这主要是由于 Cd-4d 轨道能比 Zn-3d 更低所致.

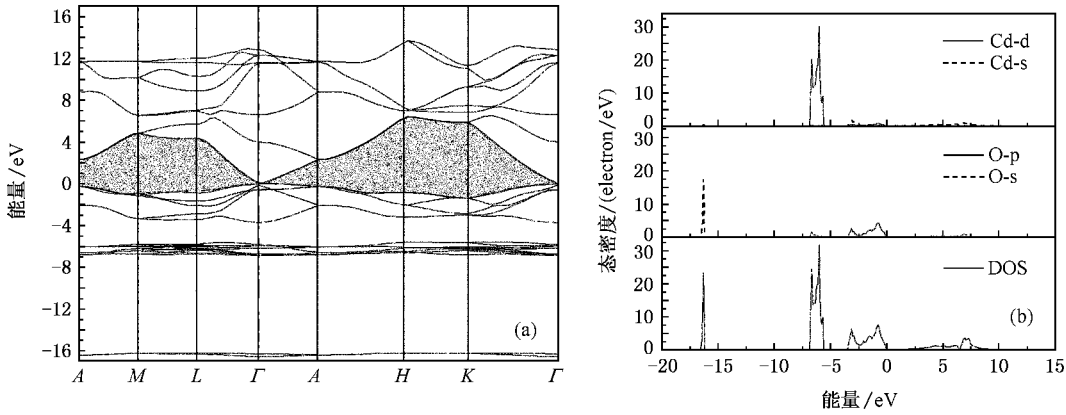


图 3 (a) 纤锌矿 CdO 的能带结构,阴影部分为禁带 (b) DOS 和 PDOS 定义纯 CdO 的 VBM 为能量零点

3.2. Cd 掺杂 ZnO 的电子结构

实验上观察到 Cd 掺入 ZnO 后,禁带带隙变窄. 要理解这种能带变化的根本原因,需要对掺杂后的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元合金的电子结构进行细致分析. 我们首先分别对不同掺杂量的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$) 的晶体结构和原子位置进行了结构弛豫,然后考察它们的电子结构. 图 4 给出 $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的能带结构、DOS 和 PDOS.

因为价带最低端 O-2s 态并不影响带隙,图 4 中我们只给出禁带附近的价带和导带的能带结构和态密度. 从图 4 中可以看出, $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 价带中包含着 Cd-4d,Zn-3d 与 O-2p 态. 与纯的 ZnO 晶体相比,VBM 还是由 O-2p 占据,但 CBM 是并不再完全由 Zn-4s 占据,同时也包含有 Cd-5s 的贡献. 同时,可以看到决定带隙宽度的 VBM 和 CBM 并没有出现能带

的分裂. 但是,此时禁带宽度变化为 0.342 eV,出现了下降,这一事实是与实验的结果一致的.

要探讨禁带宽度变小的原因,需要我们具体的分析 CBM 和 VBM 的能量位置随着掺杂浓度的变化. 但是由于我们计算中使用的赝势方法,在不同浓度下计算出来的 VBM 绝对能量值没有直接的可比性. 因此,要建立不同浓度下 VBM 之间的联系,需要借助全电子计算. 这里,我们使用 DMol³ 软件包^[30]对前面 VASP 计算弛豫得到的结构,使用相同的 k 点数和 DNP 基组,进行全电子计算. 通过全电子计算,我们可以得到不同浓度下 VBM 相对于真空能级的能量. 图 5(a)是 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$,ZnO 和 CdO 的 VBM 相对真空能级的示意图,可以发现尽管 ZnO 和 CdO 的 VBM 都同样的由 O-2p 控制,但是 CdO 的 VBM 却是高于 ZnO 的,这一计算结果与 Janotti^[31]的结论是一致的,这也证明我们进行的全电子计算是可靠的. 若我们以纯 ZnO 的 VBM 为参照零点,结合

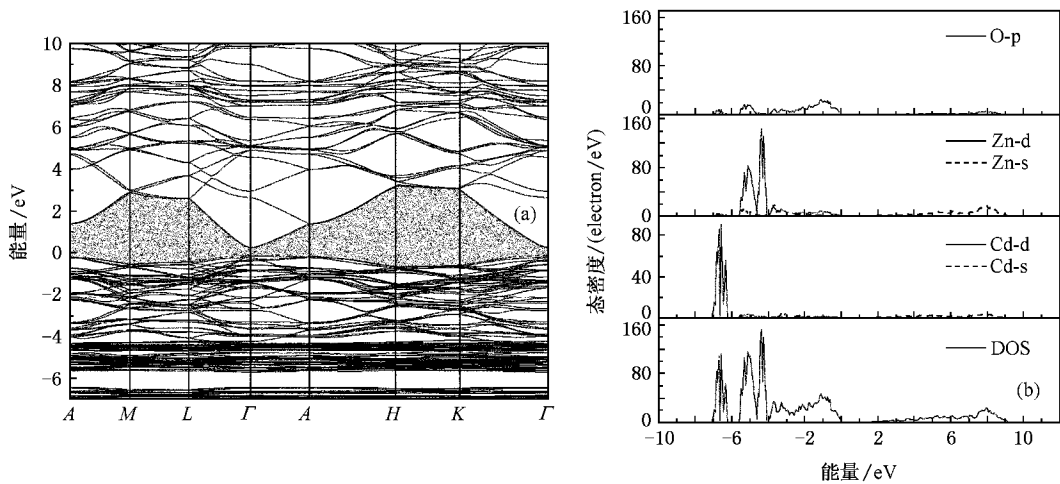


图 4 (a) $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的能带结构 ,阴影部分为禁带 (b) DOS 以及 PDOS 定义 $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的 VBM 为能量零点

前面赝势计算中得出来的带隙宽度 ,可以描绘 CBM 和 VBM 随 Cd 掺杂量的变化 ,如图 5 (b) 所示 .

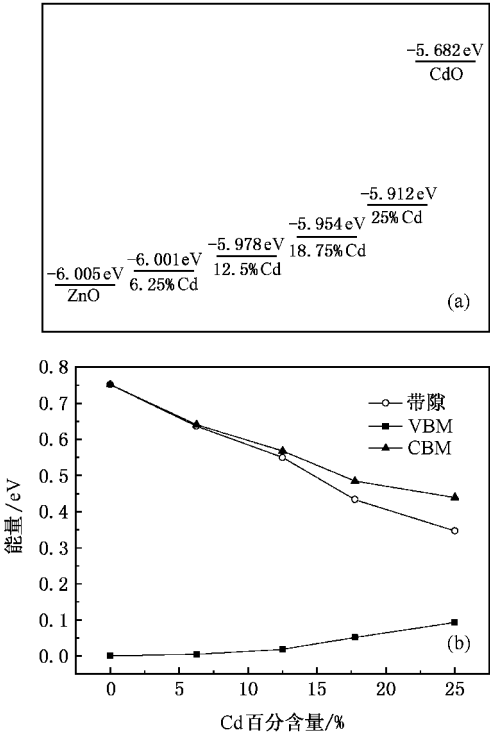


图 5 (a) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ZnO 和 CdO 的 VBM 相对真空能级的示意图 (b) 带隙 ,CBM 和 VBM 随掺杂含量的变化

由图 5 (b) 可知 ,随着 Cd 浓度增加 ,可以发现带隙是逐渐地变窄的 ,而决定带隙宽度的 VBM 的能量有所上升而 CBM 是下降的 . 对于 VBM 的上升 ,我们认为需要考虑的是 p-d 的排斥效应^[32] . p-d 的排斥效应是专门用于描述纤锌矿和闪锌矿结构中的阳离子的 d 电子和阴离子的 p 电子之间相互作用的关

系 ,因为纤锌矿和闪锌矿都具有四面体结构 . 根据文献^[32] 附录中 (公式 A4 ,A5 ,A6) 的推导 ,可以得出 ΔE_{pd} 与 Q_{d} 和 $(\Gamma_{15\text{v}}-\Gamma_{15\text{d}})$ 相关 . ΔE_{pd} 是由于 p-d 排斥导致的 VBM 的偏移 ; Q_{d} 是 $\Gamma_{15\text{v}}(\text{pd})$ 态中属于金属阳离子的 d 轨道的电子的比例 ; $\Gamma_{15\text{v}}-\Gamma_{15\text{d}}$ 是价带顶到阳离子 d 电子的底部 (也就是价带的宽度) . ΔE_{pd} 的强弱影响着 VBM 的高低 . Q_{d} 和 $\Gamma_{15\text{v}}-\Gamma_{15\text{d}}$ 也与很多的因素相关 ,如阴阳离子的 p ,d 轨道能量差 ,电负性 ,阳离子的半径以及阳离子的 d 轨道半径等 ,也与价带阴阳离子的态密度杂化程度有一定的关系 ,因此 ΔE_{pd} 是由多种因素控制的 . 如果 ΔE_{pd} 大 ,则排斥作用强 ,阴离子 p 电子轨道更易被推向高能态 ,从而导致由 p 电子控制的 VBM 的能量上升得更多 ;反之 ,VBM 的能量上升得少 . 在我们的计算结果显示 CdO 的 VBM 比 ZnO 的 VBM 高 ,这说明 Cd-4d 和 O-2p 的 p-d 排斥效应强于 Zn-3d 和 O-2p . 此外 ,我们也发现出 CdO/ZnO 的 VBM 偏移仅为 0.323 eV ,并不是一个很大的偏移 ,这一结果也是符合文献^[33] 的结论 ,即具有相同阴离子 Zn/Cd 化合物之间的 VBM 偏移量是很小的 . 而在 ZnO 中掺杂 Cd 后 ,随着 Cd 掺杂量的增加 , $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 中的 p-d 排斥效应逐渐的加强 ,从而导致了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的 VBM 随着掺杂量的增加而上升 ,但由于 CdO/ZnO 的 VBM 之间的偏差很小 ,所以 VBM 的上升也并不是很大 .

对于 CBM 下降的主要原因 ,我们认为这是由于 Zn-4s 与 Cd-5s 的杂化效应所引起的 . 因为 p-d 的排斥效应只对价带阴离子 p 电子有贡献 ,对导带并没有影响 . 图 6 分别给出了 Cd-s ,Zn-s 的 PDOS 以及

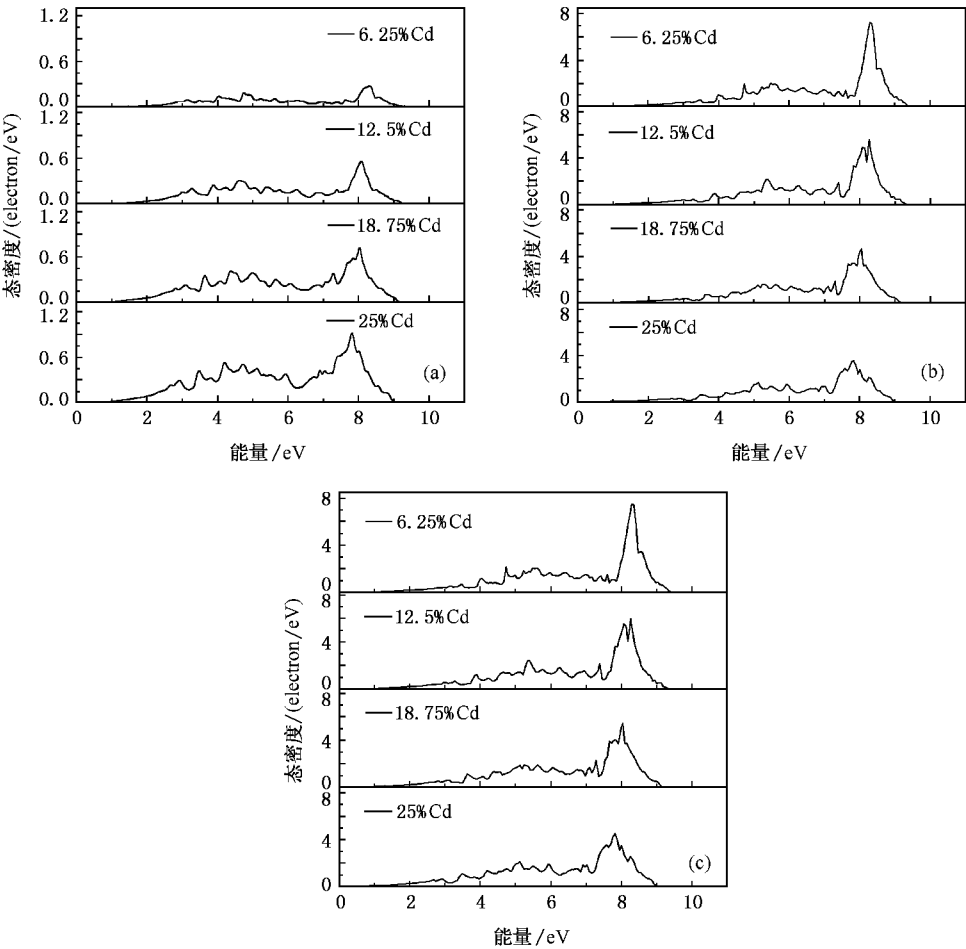


图 6 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的 PDOS 以及 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的总 DOS (c) 随 Cd 掺杂量 (浓度分别为 6.25% , 12.5% , 18.75% , 25%) 的变化. 图中只给出了导带部分的态密度分布, 零点为纯 ZnO 的 VBM

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的 DOS 随 Cd 掺杂量 (浓度分别为 6.25% , 12.5% , 18.75% , 25%) 的变化. 可以看出, 在相同浓度下, Zn-4s 与 Cd-5s 的 PDOS 以及总 DOS 分布的主峰位置是一样的, 而且随着 Cd 浓度的增加, 三者的态密度分布均逐渐向低能方向变化. Zn-4s 与 Cd-5s 的 PDOS 分布形状几乎完全相同, 只存在因浓度变化所导致的数值上的差别, 这说明 Zn-4s 与 Cd-5s 是完全的杂化在一起的. 因为纯 ZnO 和 CdO 中的带是都由阳离子的 s 电子占据, 且具有相同的能带结构, 因此形成三元化合物后, Zn-4s 与 Cd-5s 之间并不存在排斥作用, CBM 取决于 Zn-4s 和 Cd-5s 之间的能量差平均. 而纯 CdO 中 Cd-5s 的能量是小于 ZnO 中 Zn-4s 的能量, 因此 Cd 的掺入势必导致 CBM 能量的显著下降. 综上所述 VBM 和 CBM 能量随掺杂量的增加而上升和下降, 才最终导致禁带宽度的降低从而引起发射光谱的红移现象.

3.3. 应变对 ZnO 能带的影响

由于 Cd 离子的半径比 Zn 离子半径大, 因此当 Cd 掺杂后, 必然会引起晶格常数的增加, 实验结果^[6, 34]已经证明了这一点. 图 7(a) 所示是我们计算的晶格常数的随 Cd 含量的变化.

表 2 Cd 掺杂导致的应变对带隙宽度变化的影响

Cd 掺杂量/%	应变导致带隙减少量/eV	掺杂后带隙总减小量/eV	带隙减少中应变因素的比重/%
6.25	0.025	0.115	21.7
12.50	0.060	0.202	29.5
18.75	0.095	0.319	29.7
25.00	0.129	0.406	31.8

从图 7 中可以看出, 随 Cd 掺杂量的增加, a 轴方向和 c 轴方向都有不同程度的增加. 而理论计算

曾经证明^[22], 外应力会对 ZnO 的禁带宽度是有一定影响的. 当 ZnO 处于压应变时, 禁带宽度变大, 而处于张应变时, 禁带宽度变小. Cd 掺杂导致 ZnO 处于张应变状态, 从而对带隙的减小有一定的贡献. 图 7(b) 是张应变条件下(与 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶格常数相同) 纯 ZnO 晶体的禁带宽度. 可以看到, 随着晶格常数的变大, ZnO 的禁带宽度呈现下降的趋势. 以 $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 为例, 结合图 7(b) 以及表 2, 可以发现,

掺杂引起的应变量为 -2.3% . 相同应变条件下, 纯 ZnO 的禁带宽度只有 0.623 eV , 禁带宽度减小了 0.129 eV , 此时 $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的禁带宽度宽度为 0.346 eV , 禁带宽度减小了 0.406 eV , 因此可以认为 $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的禁带宽度的下降约有 31.8% 来源于晶格常数的变化. 从表 2 还可以看出 Cd 掺杂引起应变对 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度的贡献随掺杂浓度的增加而增加, 并逐渐趋于饱和.

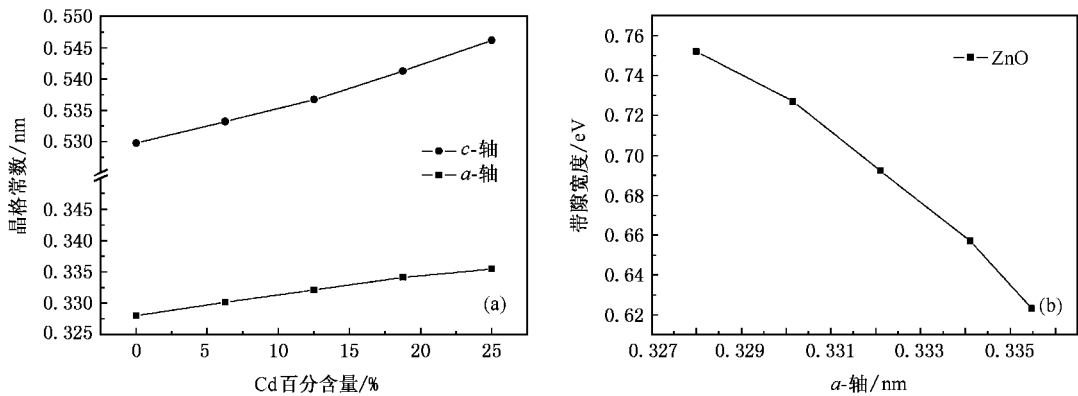


图 7 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的晶格常数随 Cd 掺杂量的变化(a), 以及根据掺杂情况下得到的晶格常数, 纯 ZnO 在相同晶格常数下的禁带宽度(b)

4. 结 论

本文采用 DFT 结合 PAW 方法, 对掺杂 Cd 导致 ZnO 禁带宽度下降的机理进行了研究. 通过比较掺杂前后的能带结构和电子态密度的变化, 我们发现 Cd 的掺杂增强了 ZnO 中存在的 p-d 排斥效应, 致使 O-2p 轨道能量升高, 进而导致由其控制的 VBM 能量也上升, 但是由于 Cd-4d 与 O-2p 的排斥效应只是

略强于 Zn-3d 与 O-2p, 所以 VBM 能量升高的幅度不大, 而 Cd-5s 轨道能量远低于 Zn-4s, 杂化后的轨道能量较原来的 Zn-4s 有较大的下降, 因此由杂化轨道控制的 CBM 相应地出现较大的下降. 尽管随着掺杂浓度的增加, 决定带隙宽度的 CBM 和 VBM 位置分别出现了下降和上升, 因此导致了带隙的变窄, 出现了红移现象. 此外, Cd 掺杂导致的晶胞发生膨胀, 这种张应变也是 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度变小的一个不可忽略的原因.

[1] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z , Yao T , Koyama S , Shen M Y , Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230

[2] Ryu Y R , Kim W J , White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **19** 419

[3] Aoki T , Hatanaka Y , Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257

[4] Tang Z K , Wong G K L , Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270

[5] Makino T , Chia C H , Tuan N T , Segawa Y , Kawasaki M , Ohtomo A , Tamura K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1632

[6] Ma D W , Ye Z Z , Chen L L 2004 *Phys. Status Solidi A* **201** 2929

[7] Sakurai K , Takagi T , Tanabe T , Takasu H , Fujita S 2002 *J. Cryst. Growth* **237** – **239** 514

[8] Huang L M , Rosa A L , Ahuja R 2006 *Phys. Rev. B* **75** 75206

[9] Jin X L , Lou S Y , Kong D G , Li Y C , Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联, 娄世云, 孔德国, 立蕴才, 杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]

[10] Hu S J , Yan S S , Zhao M W , Mei L M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245205

[11] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **36** 864

[12] Kresse G , Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758

[13] Adolph B , Furthmuller J , Bechstedt F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125108

[14] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953

[15] Kresse G , Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15

- Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [16] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [17] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson k A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [18] Monkhorst H J, Park J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [19] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [20] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, Polian A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [21] Schleife A, Fuchs F, Furthmuller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [22] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z, Hess A C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [23] Guerrero-Moreno R J, Takeuchi N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205205
- [24] Janotti A, Segev D, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 45202
- [25] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 767
- [26] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张 勇、唐超群、戴 君 2005 物理学报 **54** 323]
- [27] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐 凌、唐超群、戴 磊、唐代海、马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [28] Osuch K, Lombardi E B, Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 75202
- [29] Moon C Y, Wei S H, Zhu Y Z, Chen G D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 233202
- [30] Delley B J 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [31] Janotti A, Van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 121201
- [32] Wei S H, Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8958
- [33] Wei S H, Zunger A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2011
- [34] Ghosh M, Raychaudhuri A K 2007 *Nanotechnology* **18** 115618

First-principles study of electronic structure for Cd-doped wurtzite ZnO^{*}

Tang Xin¹⁾ Lü Hai-Feng²⁾ Ma Chun-Yu¹⁾ Zhao Ji-Jun³⁾ Zhang Qing-Yu^{1)†}

¹⁾ *State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*

²⁾ *Super Computing Center, Computer Network Information Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

³⁾ *College of Advanced Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*

(Received 15 May 2007 ; revised manuscript received 12 July 2007)

Abstract

Using the density-functional theory (DFT) combined with the projector augmented wave (PAW) method, we have investigated the electronic structure of Cd-doped wurtzite ZnO. Analysis of the band structures, density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of Cd_xZn_{1-x}O shows that the valence band maximum (VBM) is determined by O-2p states and the conduction band minimum (CBM) is occupied by the hybrid Cd-5s and Zn-4s orbital. The energy of CBM decreases and the energy of VBM increases with increasing Cd-doped concentrations. Both effects lead to narrowing of the band gap. Furthermore, it was found that Cd-doped can cause tensile strain in the crystal structure, which also reduces the band gap.

Keywords : density functional theory, electronic structures, Cd-doped ZnO

PACC : 7115M, 7115H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10605009).

† Corresponding author. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn