

# Cd 掺杂纤锌矿 ZnO 电子结构的第一性原理研究 \*

唐 鑫<sup>1)</sup> 吕海峰<sup>2)</sup> 马春雨<sup>1)</sup> 赵纪军<sup>3)</sup> 张庆瑜<sup>1)†</sup>

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、电致发光器件、透明导电薄、气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。自从 Tang 等<sup>[4]</sup>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<sup>[5-7]</sup>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<sup>[8]</sup>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<sup>[9]</sup>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<sup>[10]</sup>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。改变超原胞中取代 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)<sup>[11]</sup>结合投影缀加波(projector augmented wave, PAW)<sup>[12-14]</sup>方法的 VASP(Vienna Ab Initio Simulation Package)软件包<sup>[15]</sup>。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

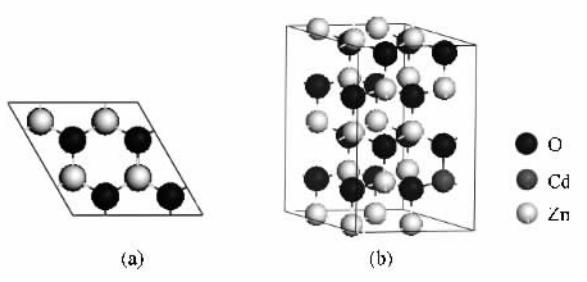


图 1 包含一个 Cd 掺杂原子的 ZnO(2×2×2)超原胞模型

( a ) 为俯视图 ;( b ) 为侧视图

GGA)<sup>[16]</sup>的 PW91 泛函<sup>[17]</sup>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  $7 \times 7 \times 4$  的 Monkhorst-Pack 型  $k$  点网格<sup>[18,19]</sup>。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  $1.0 \times 10^{-5}$  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  $a = 0.328 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5297 \text{ nm}$ , 仅与实验值<sup>[20]</sup>偏差 1% 左右, 结合能为 7.527 eV, 也与实验值<sup>[20]</sup>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<sup>[21-23]</sup>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

	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$c/a$	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 <sup>[20]</sup>
	0.3283	0.5309	1.617	7.20	理论 <sup>[21]</sup>
	0.3292	0.5292	1.608	7.69	理论 <sup>[22]</sup>
CdO	0.3674	0.5811	1.582	6.29	本文
	0.3678	0.5825	1.584	5.97	理论 <sup>[21]</sup>
	0.3660	0.5560	1.519	5.30	理论 <sup>[23]</sup>

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  $\Gamma$  点上,为直接带隙。在  $\Gamma$  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<sup>[21]</sup>报道为 0.73 eV; Janotti<sup>[24]</sup>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<sup>[25]</sup>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

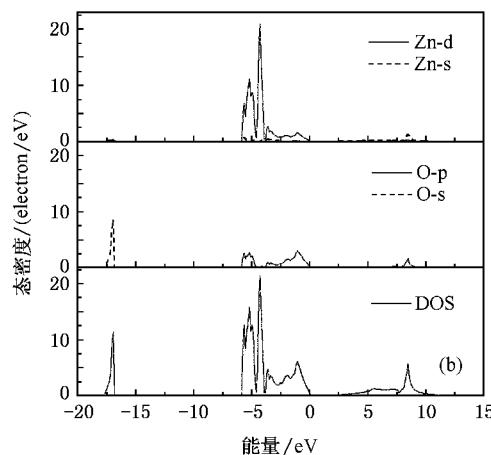
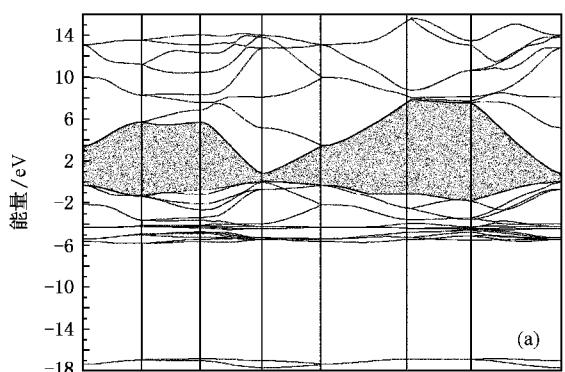


图 2 (a) 纤锌矿 ZnO 的能带结构, 阴影部分为禁带; (b) DOS 和 PDOS 定义纯 ZnO 的 VBM 为能量零点

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<sup>[9,26~28]</sup>。

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  $\Gamma$  点为中心, 带隙宽度为 -0.194 eV。这同样是由于 GGA 近似下的 DFT 计算过高地估计了能带宽度。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<sup>[29]</sup> 报道为 -0.24 eV; Janotti<sup>[24]</sup> 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。

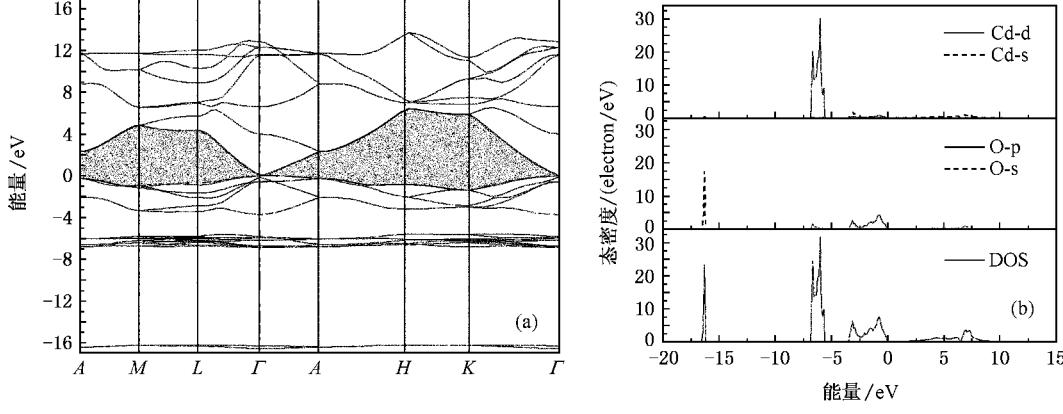


图 3 (a) 纤锌矿 CdO 的能带结构 阴影部分为禁带 (b) DOS 和 PDOS 定义纯 CdO 的 VBM 为能量零点

### 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  $Cd_x Zn_{1-x} O$  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  $Cd_x Zn_{1-x} O$  ( $x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$ ) 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  $Cd_{0.25} Zn_{0.75} O$  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,  $Cd_{0.25} Zn_{0.75} O$  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 DMol<sup>3</sup> 软件包<sup>[30]</sup>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  $Cd_x Zn_{1-x} O$ , 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<sup>[31]</sup> 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

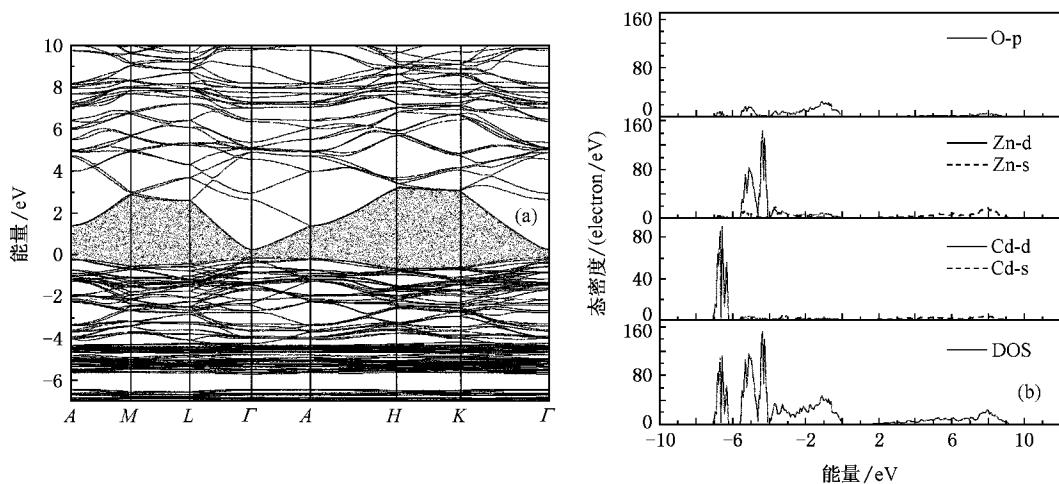


图 4 (a)  $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$  的能带结构 , 阴影部分为禁带 (b) DOS 以及 PDOS 定义  $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$  的 VBM 为能量零点

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 .

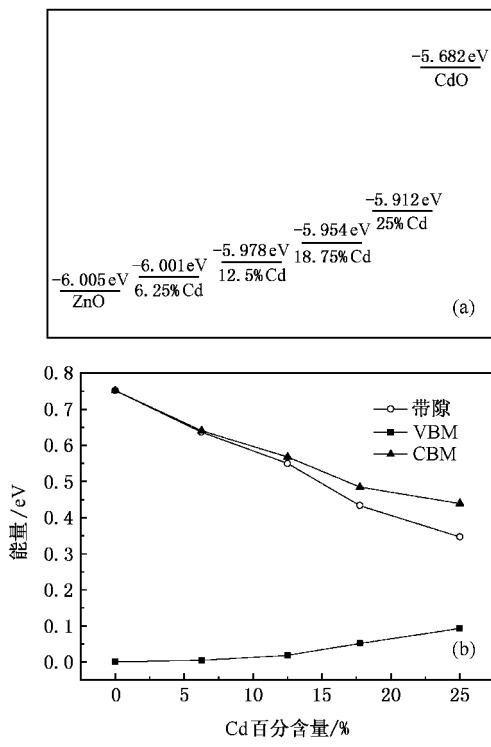


图 5 (a)  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ,  $\text{ZnO}$  和  $\text{CdO}$  的 VBM 相对真空能级的示意  
图 (b) 带隙 ,CBM 和 VBM 随掺杂含量的变化

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<sup>[32]</sup> . 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  $\Delta E_{pd}$  与  $Q_d$  和  $(\Gamma_{15v}-\Gamma_{15d})$  相关 .  $\Delta E_{pd}$  是由于 p-d 排斥导致的 VBM 的偏移 ;  $Q_d$  是  $\Gamma_{15v}(pd)$  态中属于金属阳离子的 d 轨道的电子的比例 ;  $\Gamma_{15v}-\Gamma_{15d}$  是价带顶到阳离子 d 电子的底部 ( 也就是价带的宽度 ).  $\Delta E_{pd}$  的强弱影响着 VBM 的高低 .  $Q_d$  和  $\Gamma_{15v}-\Gamma_{15d}$  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  $\Delta E_{pd}$  是由多种因素控制的 . 如果  $\Delta E_{pd}$  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  $\text{CdO}$  的 VBM 比  $\text{ZnO}$  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 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  $\text{ZnO}$  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

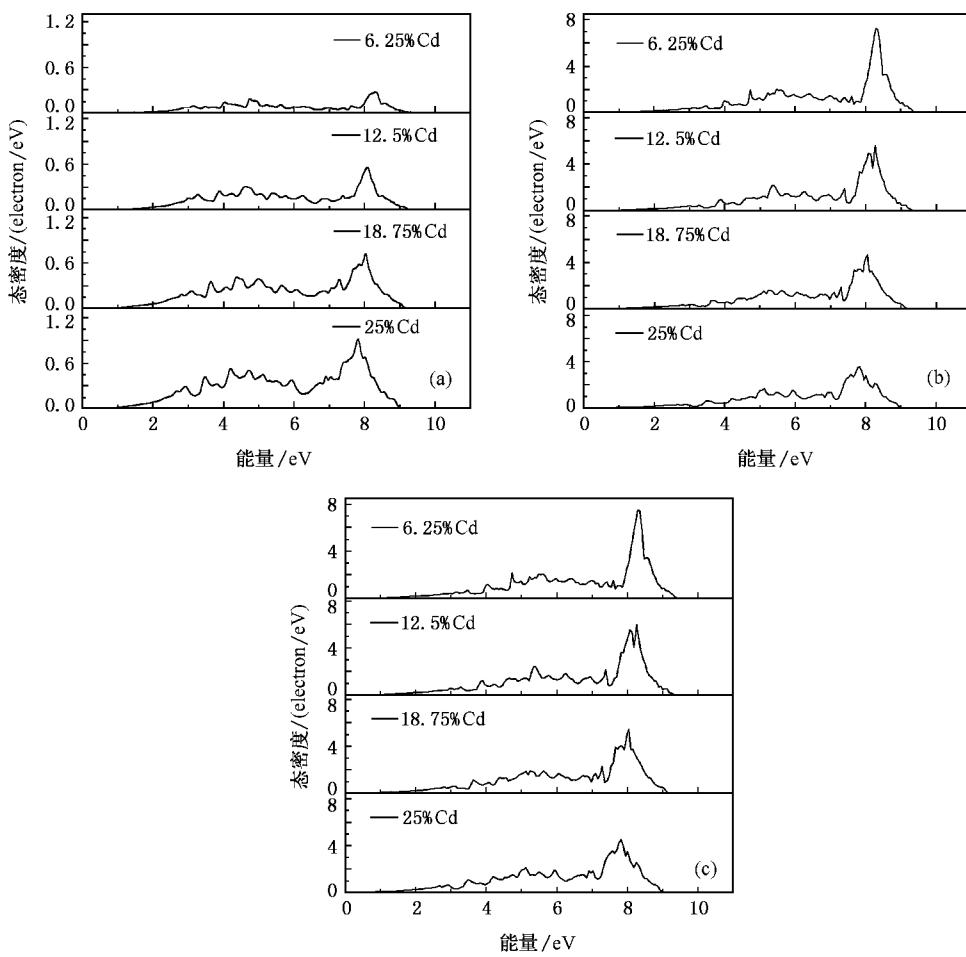


图6 Cd-s(a) Zn-s(b)的PDOS以及 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的总DOS(c)随Cd掺杂量(浓度分别为6.25%，12.5%，18.75%，25%)变化。图中只给出了导带部分的态密度分布，零点为纯ZnO的VBM

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的DOS随Cd掺杂量(浓度分别为6.25%，12.5%，18.75%，25%)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。总上所述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<sup>[6,34]</sup>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<sup>[22]</sup>,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。

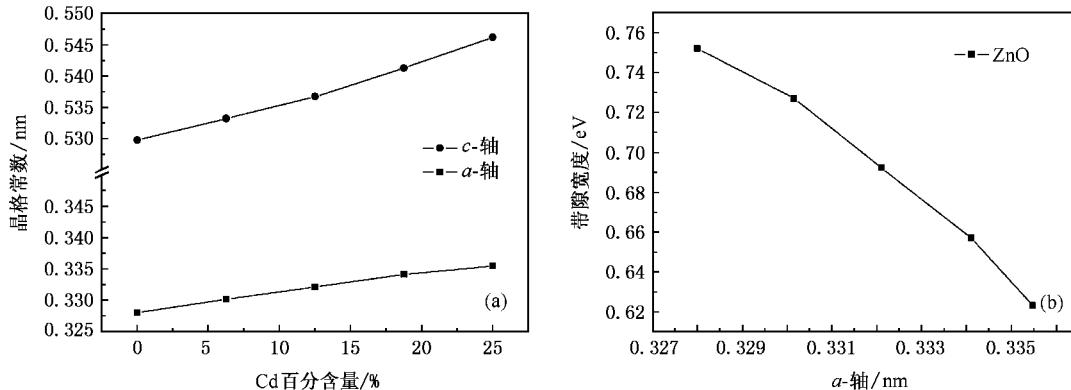


图 7  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的晶格常数随 Cd 掺杂量的变化(a),以及根据掺杂情况下得到的晶格常数,纯 ZnO 在相同晶格常数下的禁带宽度(b)

## 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, Furthmüller J, Bechstedt F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125108
- [14] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [15] Kresse G, Furthmüller 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<sup>\*</sup>

Tang Xin<sup>1)</sup> Lü Hai-Feng<sup>2)</sup> Ma Chun-Yu<sup>1)</sup> Zhao Ji-Jun<sup>3)</sup> Zhang Qing-Yu<sup>1)</sup><sup>†</sup>

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  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  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