

# 过渡金属与氮共掺杂 ZnO 电子结构和 光学性质的第一性原理研究<sup>\*</sup>

段满益<sup>1)</sup> 徐 明<sup>1)†</sup> 周海平<sup>1)</sup> 沈益斌<sup>1)</sup> 陈青云<sup>1)</sup> 丁迎春<sup>1)</sup> 祝文军<sup>1)‡</sup>

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

2) (重庆邮电学院光电工程学院, 重庆 400065)

3) 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)

(2007 年 1 月 22 日收到, 2007 年 2 月 26 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 结合广义梯度近似(GGA)研究了过渡族金属(Mn, Fe, Co, Cu)与 N 共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度分布、差分电荷密度和光学性质. 计算表明 Mn, Fe, Co 与 N 共掺 ZnO 的光学性质与 Mn, Fe, Co 单掺杂相近, 但是过渡族金属与 N 共掺杂有利于获得 p 型 ZnO.

关键词: ZnO, 第一性原理, 电子结构, 光学性质

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

## 1. 引 言

ZnO 是一种新型六角结构的直接带隙的宽禁带(室温下 3.37 eV)半导体材料, 具有低介电常数、大光电耦合系数、高化学稳定性、高的激子结合能及优良的光电、压电特性, 因此在许多方面有潜在的应用价值, 如发光二极管、光电探测器、表面声波器件及太阳能电池等领域. 而在 ZnO 光电特性的研究中, 制备结型器件是 ZnO 薄膜实用化的关键. 因此, p-n 结的研究成为该领域中的重要研究内容. 通常在制备 ZnO 材料的过程中会产生 O 空位和 Zn 填隙原子, 这些缺陷使 ZnO 呈 n 型导电性, 所以 n 型掺杂较容易实现, 而 p 型 ZnO 掺杂却非常困难. 目前, p 型掺杂的研究主要是采用 V 族元素或 III-V 族元素共掺杂的办法. 在第 V 族元素中, 由于 N 的电离能最小且离子半径(0.146 nm)和 O 离子半径(0.138 nm)最为接近, 所以 Kobayashi 等人<sup>[1]</sup>预测 N 是实现 p 型 ZnO 的最佳候选并认为可以用离子注入的方式来实现. 而 Yamamoto 和 Katayama Yoshida<sup>[2]</sup>基于从头计算电子能带结构的方法研究了 p 型 ZnO 的“单极性”现象, 发现由于 p 型掺杂往往导致 ZnO 晶格的马德隆能升高, 使样品结构不稳定. 实验也报道了 N 掺

杂样品结构不稳定, 掺杂浓度低, 可重复性差<sup>[3,4]</sup>. 正因为此, Yamamoto 等人<sup>[2]</sup>便提出了共掺杂理论来实现 p 型 ZnO 掺杂. 目前已有许多相应的实验报道<sup>[5,6]</sup>.

另一方面, 稀磁半导体(diluted magnetic semiconductors, DMSs)由于能够实现将半导体的电荷性和电子间的自旋耦合集中于同一种物质中引起特殊的磁、磁光、磁电等性质, 近来引起人们极大的兴趣. 2000 年, Diel 等人<sup>[7]</sup>通过理论计算发现 Mn 掺杂 ZnO 在室温将表现出铁磁行为. 同年, Sato 等人<sup>[8]</sup>利用电子结构计算证明了过渡金属原子(Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn)掺入 ZnO 中其磁距表现为铁磁有序. ZnO 基材料中的铁磁行为意味着可能制备出新型 ZnO 透明铁磁性材料, 这将会对磁光器件在工业上的应用产生深远的影响. 因此, ZnO 基稀磁材料的研究开始受到人们的重视. 实验上, Jin 等人<sup>[9]</sup>用合成激光分子束外延法制备 3d 过渡金属掺杂外延 ZnO 薄膜, 然而, 他们没有检测到任何铁磁性现象. Ueda<sup>[10]</sup>用脉冲激光沉积法制备了分别掺 Co, Ni, Mn 和 Cr 的 ZnO 薄膜, 发现只有掺 Co 的 ZnO 薄膜具有室温铁磁性, 但其磁性质的重复率很低. 刘学超等人<sup>[11]</sup>通过固相反应法制备了  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ , 发现其表现为顺磁性. 尽管对于 ZnO 基材料的磁性起源尚存

<sup>\*</sup> 四川省教育厅青年基金(批准号 2006B033)资助的课题.

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

争议,目前的研究一致认为 DMSs 的磁性是空穴调制的,即 p 型 ZnO 更有利于获得铁磁性.此外,DMSs 的光学性质研究也开始受到人们重视,例如朋兴平等<sup>[12]</sup>通过对 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的光学性能的研究,发现不同含量的 Cu 掺杂使得薄膜出现了较强的蓝光峰;赵跃智等人<sup>[13]</sup>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,测量其薄膜的结构和光学性质,发现其吸收峰存在蓝移现象.

既然 N 掺杂有利于得到 p 型 ZnO,我们将讨论过渡族金属和 N 共掺杂对 ZnO 基 DMSs 电子结构和光学性质的影响.本文基于共掺杂理论和稀释磁性半导体两方面考虑,用第一性原理方法研究过渡族金属和 N 共掺杂的 Zn<sub>0.875</sub>(TM)<sub>0.125</sub>O<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub>(TM = Mn, Fe, Co, Cu)的电子结构和光学性质,以期能够为实验研究提供理论参考.

## 2. 模型构建和计算方法

### 2.1. 模型构建

理想的 ZnO 是六角纤锌矿结构,空间群为 P6<sub>3</sub>mc. Zn 的六角密堆积和 O 的六角紧密堆积在 c 轴方向反向嵌套,晶格常数  $a = 0.3249$  nm,  $c = 0.521$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,内坐标  $u = 0.345$ . Zn 原子位于 4 个相邻 O 原子形成的四面体间隙中,即形成一个 ZnO<sub>4</sub> 四面体,O 原子的排列情况与 Zn 相似.

本文中 ZnO 晶体的超原胞共包括 16 个原子,是在 ZnO 原胞的  $a$ ,  $b$  基矢方向上分别扩展一个单位得到(2 × 2 × 1)的超原胞,单原子掺杂就是在超原胞中用一个杂质原子替代 ZnO 中的某个原子,共掺杂为一个过渡金属原子和一个 N 原子分别替代一个 Zn 原子和一个 O 原子(掺杂比例分别为 12.5%),其中被取代的 Zn 和 O 是相邻的原子,如图 1.

### 2.2. 计算方法

所有的计算工作都是在 Material Studio 4.0 软件包中的 Castep( cambridge serial total energy package)总能计算程序下完成的. Castep 是一个基于密度泛函理论(density functional theory)结合平面波赝势方法的从头量子力学计算程序.计算中,采用周期性边界条件,用广义梯度近似(GGA)的 PBE 来处理电子间的交换关联能,而电子波函数则通过平面波基矢组扩展,并且采用超软赝势(ultrasoft pseudopotential)

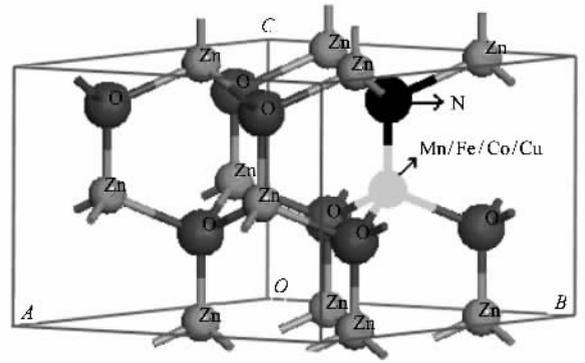


图 1 一个 TM 和一个 N 分别取代一个 Zn 和一个 O 的(2 × 2 × 1)超原胞

描述离子实与价电子之间的相互作用势,选取 O-2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, N-2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, Zn-3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>, Mn-3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>, Fe-3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>, Co-3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> 和 Cu-3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup> 组态电子作为价电子,其他轨道电子视为芯电子来进行计算.

本文计算用的晶格常数为实验值,我们首先对晶胞进行结构优化,得到新的平衡晶格常数后再进行内坐标优化,最后进行单点能和性质的计算.基本参数设置为平面波截止能  $E_{\text{cut}} = 340$  eV,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 × 4 × 5,快速傅里叶变换(FFT)网格取(36 × 36 × 27),自洽收敛精度设为  $2 \times 10^{-5}$  eV/atom,原子间的相互作用力收敛标准为 0.05 eV/Å,原子的最大位移收敛标准为 0.002 Å,晶体应力收敛标准为 0.1 GPa.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. ZnO 的电子结构

我们首先计算了纯净 ZnO 及 N 掺杂 ZnO 的能带结构和电子态密度.图 2(a)为纯 ZnO 的能带结构,图 3 为纯净 ZnO 超晶胞中的 Zn 总态密度和 O 总态密度.从两图中可以看出,导带主要来自是 Zn-4s 电子贡献;价带可分为以 Zn-3d 为主的下价带(-6.3—-3.0 eV)和以 O-2p 为主的上价带(-3.0—0 eV),而位于 -17—-16 eV 之间电子是 O 的 2s 电子,显然与其他区域的电子间的相互作用较弱.从能带图上(图 2(a))可以看出 ZnO 的价带顶和导带底都位于布里渊区的  $\Gamma$  点,所以也证实 ZnO 是直接禁带半导体.尽管在计算中我们采用了 GGA 近似,计算得到的带隙仍只有 0.95 eV,与 Min 等<sup>[14]</sup>计算结果

一致,但仍远小于实验值<sup>[15]</sup>.这是因为密度泛函理论是一个基态理论,它对于多粒子体系的激发态一

般只有实验值的 30%左右,但这并不影响对计算结果的定性分析.

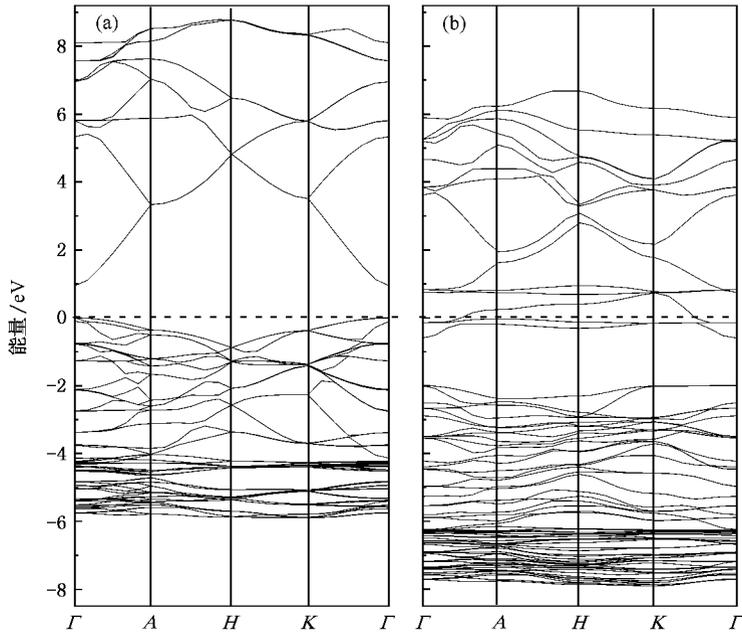


图 2 (a) ZnO 能带结构 (b) (Co, N) 共掺杂的能带结构

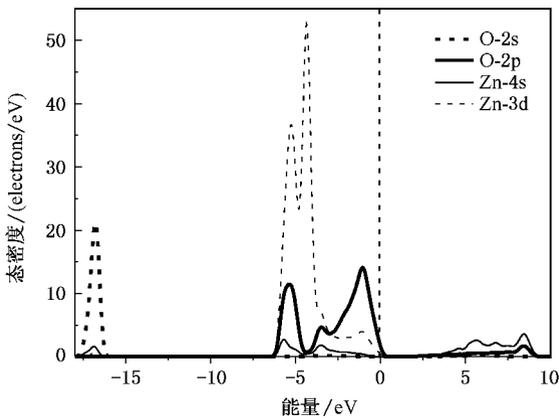


图 3 ZnO 的 Zn, O 的分态密度图

### 3.2. N 掺杂 ZnO 电子结构

图 4 为 N 掺杂 ZnO 的总态密度和 N 的分态密度图,从图中可以看出:由于 N 掺杂, N 的 2s 电子在 -13 eV 处产生一个纯 ZnO 所没有的小峰,由于此峰分离较开且能级很低,与其他价带作用较弱,所以对体系的影响非常小.而在价带区, N 的 p 态电子则一小部分位于 -7 eV—5.0 eV 处,而大部分集中于价带顶的费米能级附近,即 N 的 2p 态在 ZnO

的价带顶附近出现了多余的载流子——空穴,这就说明掺杂 N 是可以实现 p 型 ZnO 的.但由于杂质能级中空穴的相互排斥作用使得空穴载流子局域于价带顶,从而在费米能级附近形成了深受主能级,这便使得其邻近原子中的费米能级附近空穴数增加,故排斥作用增大,系统能量升高,直接导致 N 原子在体系中不稳定,掺杂浓度低,效果不明显.同时,宽禁带半导体材料具有严重的自补偿现象,所以用纯 N 掺杂是很难得到理想的 p 型 ZnO.

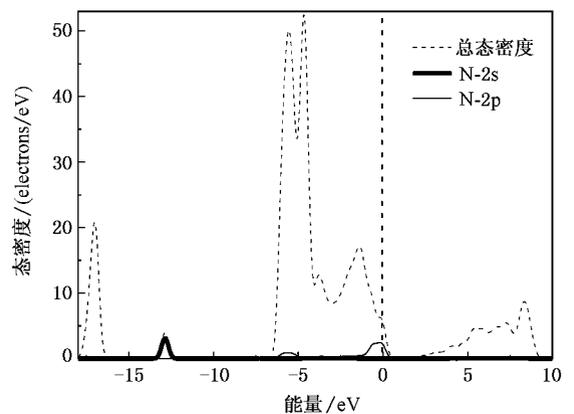


图 4 N 掺杂 ZnO 的总态密度和 N 的分态密度

### 3.3. 过渡金属和 N 共掺杂 ZnO 电子结构

对于过渡金属掺杂 ZnO 的电子结构我们已经进行了研究<sup>[16]</sup>,在此不再详细讨论.图 5 为过渡金属和 N 共掺杂 ZnO 的总态密度,与只有过渡金属掺杂 ZnO 的总电子态密度相近.从图中可以看出,Mn,Fe,Co 与 N 共掺杂的总态密度较相似,但它们与纯 ZnO 及 N 掺杂 ZnO 的总态密度相差较大,费米能级明显向高能方向移动,这从图 2(b)的(Co,N)共掺杂 ZnO 的能带结构图同样能够看出.而(Cu,N)共掺杂的态密度却与 N 单独掺杂的效果相同,这是由于 Cu-3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup> 电子组态与 Zn-3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup> 电子组态接近,Cu 的 e 态电子与 O 作用增强,像 Zn 的 3d 电子一样形成含离子性的共价键,这跟后面的电荷差分电子密度是一致的.为了更好地理解过渡元素和 N 共掺杂效果和掺杂元素的作用,我们还计算出过渡金属 3d 电子和 N 2p 电子的分态密度图,如图 6 所示.从图中可以看出,Mn,Fe,Co 的 3d 电子仍主要位于费米能级上且有较强的局域性(Cu,N)共掺杂的 Cu 的 3d 情况则不同,费米能级上的电子数明显少于其他掺杂情况,且局域性减弱.就价带中 N 的态密度分布而言,不再像单掺 N 那样具有明显的局域性,而是分布在整个价带中及费米能级附近.价带顶的电子数比例明显降低,所以杂质能级间的空穴的排斥效应减弱.同时还可以看出,共掺杂时,N 2p 态不仅为价带顶提供了空穴载流子,而且还与过渡金属的 3d 电子在费米能级附件发生轨道杂化,这也使得原子间的排斥效应减弱,所以二者都使得共掺杂的系统能量比 N 单独掺杂时的能量降低,N 原子稳定性增强,掺杂浓度因此也可以得到提高,故 p 型掺杂效果更明显.另外,从稀释磁性半导体中磁性机理的起源之一来分析也是非常有利的,以载流子为媒介 Zener 交换相互作用就是在同一个体系里如果同时存在定域磁矩和载流子,则载流子可以对磁矩起媒介作用而产生铁磁性.而在过渡金属与 N 共掺杂 ZnO 体系中,N 能够提供载流子,过渡金属原子能产生局域磁矩,且过渡金属的 3d 态与 N 2p 态杂化,这就完全符合以载流子为媒介 Zener 交换相互作用的要求,且比过渡金属单独掺杂 ZnO 更容易形成铁磁性.

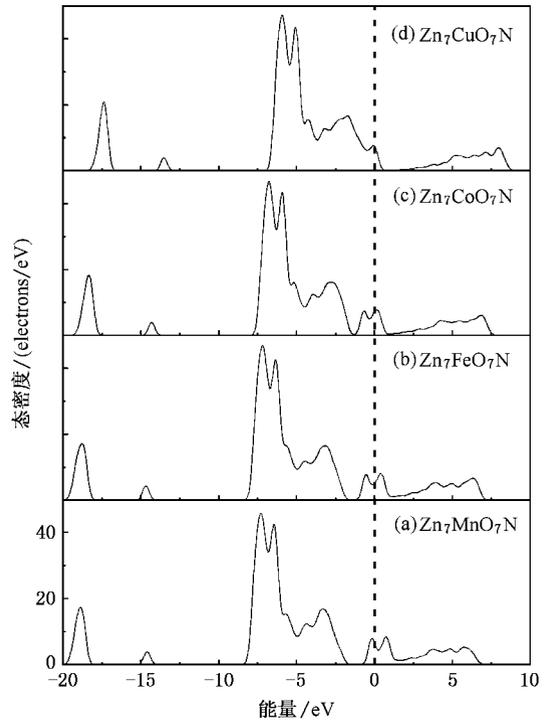


图 5 过渡金属和 N 共掺杂 ZnO 的总态密度

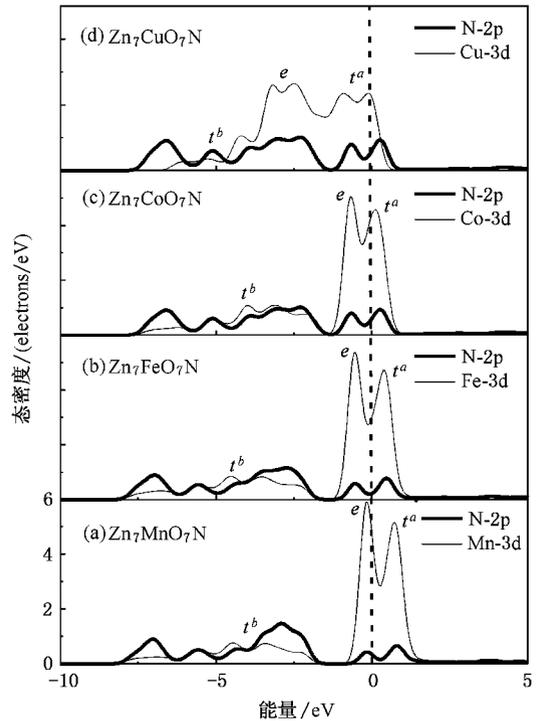


图 6 过渡金属和 N 共掺杂的 TM-3d 和 N-2p 分态密度

可以看出,Mn,Fe,Co 三种过渡金属与 N 共掺杂的情况基本相同,与 Cu 差别较大.Mn,Fe,Co 原子与周

为了更直观分析掺杂的微观机理,我们对共掺杂情况的差分电子密度分布进行了研究.图 7 为共掺杂晶胞(110)晶面的差分电子密度分布图.从图中

围的 N 和 O 原子间存在很强的电子云重叠区,即电子共有化强.而与它们同一体系的 Zn 与 O 之间对比,观察到 Zn 与 O 之间的电子云则显示为具有离子键成分的共价特性,Cu 与 O 之间也同样是具有离子键成分的共价特性,这也就是说 Mn,Fe,Co 原子与周围 N 和 O 原子之间的共价相互作用强于 Zn 与周围的原子之间的作用,Cu 与 Zn 的键合能力相近;过渡金属与 N 之间的相互作用明显比与 O 之间的相互作用强,且 Mn,Fe,Co 与 N 共掺杂的电子共有化程度明显强于(Cu,N)共掺杂.这些与上面的电子态密度分析结果是相一致的.

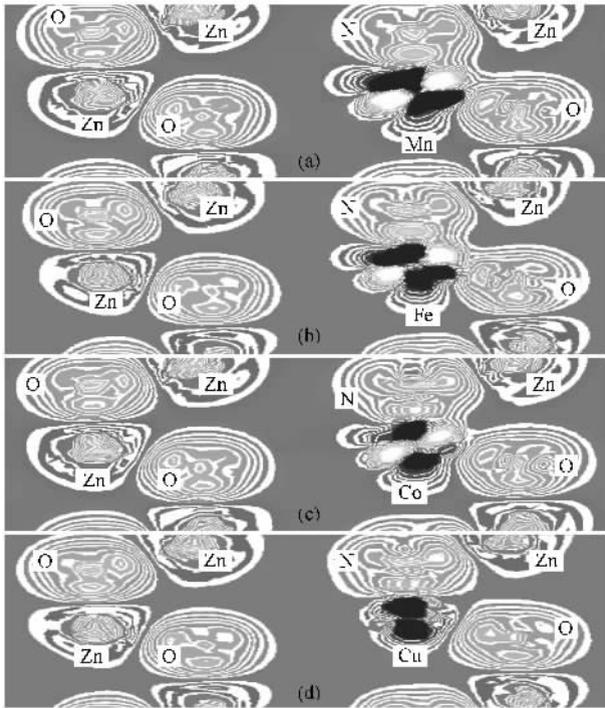


图 7  $Zn_0 TM_0 N$  的差分电子密度分布图[ $TM = (a) Mn, (b) Fe, (c) Co, (d) Cu$ ]

### 3.4. 光学性质

我们知道,晶体中声子和电子间的相互作用可以用电子基态波函数中包含的含时微扰项来表示,声子电场扰动引起了电子波函数在占据态与非占据态间的转变,所以激子对光谱产生的结果与价带和导带的状态密度之间关系便可以通过选择合适的加权性矩阵元素来实现.即可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$ ,而介电函数实部  $\epsilon_1(\omega)$  则可以利用 Kramers-Kronig 色散关系求出.所有其他的光学性质便可以

由  $\epsilon_1(\omega)$  和  $\epsilon_2(\omega)$  推导出,如反射率  $R(\omega)$ ,吸收系数  $K(\omega)$  和能量损失谱  $L(\omega)$ .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, $\hbar$  为普朗克常量, $|e \cdot M_{\alpha}(K)|^2$  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.

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

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (2)$$

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

$$L(\omega) = \epsilon_2(\omega) \left[ \epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) \right]. \quad (4)$$

就目前的研究来看,ZnO 基掺杂实验主要集中在 Co, Mn 掺杂,因此在这里我们主要讨论纯 ZnO, Co 掺杂,(Co, N)共掺杂的情况.纯 ZnO 计算得到的光学性质结果与 John Freeout<sup>[17]</sup>实验结果是相符的.图 8(a)为介电函数虚部,对于纯 ZnO 结果与 Sun 等人<sup>[18]</sup>的计算结果是一致的,主要有 3 个峰:2.1 eV 处的峰主要来自 O 2p 与 Zn 4s 轨道间电子跃迁,6.8 eV 处则主要来自于 Zn 3d 与 O 2p 轨道间电子跃迁,而 9.6 eV 处的峰是来自 Zn 3d 与 O 2s 轨道间电子跃迁.而单掺 Co 和 (Co, N)共掺杂的情况相似,除了还保持有 6.8 eV 和 9.6 eV 外,且均存在 0.3 eV 左右的强峰和 3.1 eV 左右的较强峰,而未见 2.1 eV 的峰,从态密度和能带结构上可以解释这一变化.由于在单掺杂和共掺杂中,Co 的大部分 3d 电子位于费米能级附近且价带电子明显向低能方向移动,所以 0.3 eV 峰为 Co 的 3d 轨道电子之间的跃迁,而 3.1 eV 峰仍是 O 2p 与 Zn 4s 轨道间电子跃迁,能量变大是由于 O 2p 向低能方向移动造成的.图 8(b)为吸收系数图,容易看出,纯 ZnO 的吸收边为 0.95 eV,对应着计算得出的 ZnO 带隙.Co 掺杂和 (Co, N)共掺杂均在 1.0 eV 出现纯 ZnO 所没有的吸收峰,基于密度泛函理论计算带隙偏小考虑,我们认为该吸收峰为 Co 离子的 d-d 跃迁所致.在实验上 Ramachandrar<sup>[19]</sup>和刘学超等人<sup>[11]</sup>都在 658 nm, 616 nm, 568 nm 处观测到新的吸收峰,并都认为这是由于处于四配体中的  $Co^{2+}$  离子的 d-d 轨道跃迁引起的,对应的能级为  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G), {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P), {}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$ .图 8(c)和(d)分别为反射谱和能量损失图.从图中可以看到 2 个明显的反射峰,分别

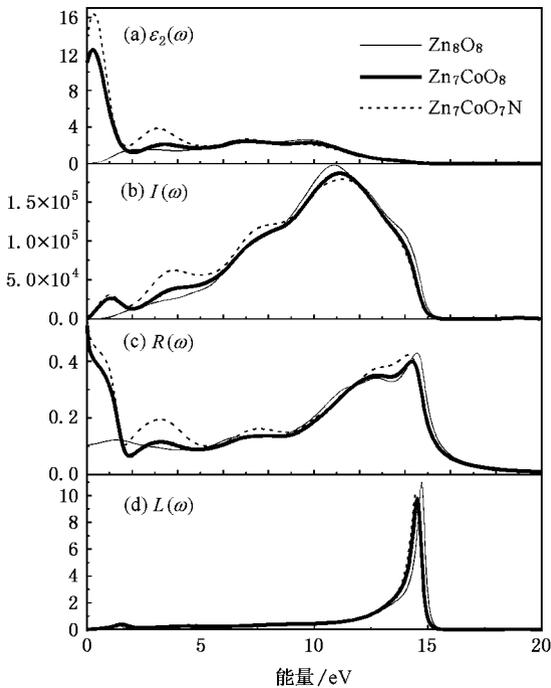


图 8 纯净 ZnO、Co 掺杂、(Co, N) 共掺杂的介电函数虚部 (a)、吸收谱 (b)、反射谱 (c) 和能量损失谱 (d)

位于 3.2 eV 和 14.3 eV 处, 而整个反射谱的带间跃迁主要在 10—15 eV 间, 表明 O 2s 与 Zn 3d 电子位于较深能级处, 与 ZnO 的离子性特征相符, 并且与

其电子态密度相一致. 能量损失  $L(\omega)$  是描述电子在通过均匀的电介质时能量的损失情况的物理量, 而  $L(\omega)$  峰则描绘着等离子体的共振频率. 从图 8(d) 知道它们的能量损失谱相差很小, 损失峰都位于 14.5 eV 左右, 且都正对应着反射谱的急剧下降. 从整个图 8 来看, Co 掺杂和 (Co, N) 共掺杂的情况基本一致, 说明 (Co, N) 共掺杂时, N 只影响其光学性质强度, 而能级影响很小, 光学性质主要受 Co 影响. 在 Mn, Fe 与 N 共掺杂 ZnO 中, 其光学性质具有相似的变化.

## 4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了过渡族金属和氮共掺杂 ZnO 的能带结构、电子态密度、差分电荷密度和光学性质, 分析了杂质离子与阴离子间电荷转移与成键情况. 计算发现, 共掺杂能产生空穴载流子, 实现 p 型 ZnO; 而且 Mn, Fe, Co 原子与 N 及 O 原子间的共价相互作用强于 Zn 原子, Cu 与 Zn 的键合能力相近. 研究还发现 Co 掺杂与 (Co, N) 共掺杂的光学性质基本相同, 但与纯 ZnO 的光学性质明显不同, 认为主要是由于掺杂 Co 离子的作用.

[1] Kobayashi A, Sankey O F, Dow J D 1983 *Phys. Rev. B* **28** 946  
 [2] Yamamoto T, Katayama Yoshida H 2000 *J. Cryst. Growth* **552** 214  
 [3] Zeuner A, Alves H, Sann J *et al* 2004 *Phys. Status Solidi C* **1** 731  
 [4] Cheng S Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5040  
 [5] Chen L L, Ye Z Z, Lu J G, Chu P K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252113  
 [6] Ye Z Z, Fei Z G, Lu J G, Zhang Z H, Zhu L P, Zhao B H, Huang J Y 2004 *J. Cryst. Growth* **265** 127  
 [7] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al* 2000 *Science* **287** 1019  
 [8] Sato K, Katayama-yoshida H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 555  
 [9] Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M, Ando K, Saito H, Sekiguchi T, Yoo Y Z, Murakami M, Matsumoto Y, Hasegawa T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3824  
 [10] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988  
 [11] 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]

[12] Peng X P, Lan W, Tan Y S, Tong L G, Wang Y Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2705 (in Chinese) [朋兴平、兰伟、谭永胜、佟立国、王印月 2004 物理学报 **53** 2705]  
 [13] Zhao Y 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]  
 [14] Min S P, Min B I 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224436  
 [15] Vispute R D, Talyansky V, Choopun S *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 348  
 [16] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu Rong-Feng, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]  
 [17] John L, Freeout 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3810  
 [18] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132  
 [19] Ramachandran S, Ashutosh Tiwari, Narayan J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5255



# First-principles study on the electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metal and N<sup>\*</sup>

Duan Man-Yi<sup>1)</sup> Xu Ming<sup>1,2)†</sup> Zhou Hai-Ping<sup>1)</sup> Shen Yi-Bin<sup>1)</sup>

Chen Qing-Yun<sup>1)</sup> Ding Ying-Chun<sup>1)</sup> Zhu Wen-Jun<sup>1,3)</sup>

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

2) *College of Electronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China*

3) *Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

( Received 22 January 2007 ; revised manuscript received 26 February 2007 )

## Abstract

The band structure, density of states, electron density difference and optical properties of ZnO co-doped with transition metal ( Mn, Fe, Co, or Cu ) and N have been investigated by using density functional theory based on first-principles ultrasoft pseudopotential method. The optical properties of co-doped ZnO are similar to those of ZnO doped only with transition metal ( Mn, Fe, Co and Cu ), but rather different from those of pure ZnO. Moreover, our calculation indicates that co-doping of transition metal ( Mn, Fe, Co, and Cu ) and N is in more favor of the formation of p-type ZnO.

**Keywords :** ZnO, first principles, electronic structure, optical properties

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

\* Project supported by the Foundation of Sichuan Province Education Bureau ( Grant No. 2006B033 ).

† E-mail : hsuming\_2001@yahoo.com.cn