

文章编号:1001-9014(2011)03-0212-05

## CrO 共掺杂对 GaN 电子结构和光学性质的影响

柯福顺<sup>1</sup>, 付相宇<sup>1</sup>, 段国玉<sup>2</sup>, 吴松<sup>1</sup>, 王松有<sup>1\*</sup>, 陈良尧<sup>1</sup>, 贾瑜<sup>3</sup>

(1. 复旦大学光科学与工程系, 上海 200433; 2. 鹤壁职业技术学院, 河南 鹤壁 458030;

3. 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**利用第一性原理方法研究了 O、Cr 和 CrO 共掺杂对宽禁带半导体材料 GaN 的结构、能带和光学性质的影响。结果表明 CrO 共掺的方法可以在原 GaN 晶体中产生中间能带, CrO 共掺的方法较单个氧原子掺杂可以降低材料的形成能。中间能带的出现实现了材料对低能光子的吸收, 增强了其对太阳光谱中红外波段的能量利用, 从理论上预言 CrO 共掺 GaN 作为第 3 代太阳能电池的半导体材料的可行性。

**关键词:**第 3 代太阳能电池; GaN; 第一性原理; 共掺杂

**中图分类号:** O472 + . 3 **文献标识码:** A

## CrO codoping effect on electronic and optical properties of GaN

KE Fu-Shun<sup>1</sup>, FU Xiang-Yu<sup>1</sup>, DUAN Guo-Yu<sup>2</sup>, WU Song<sup>1</sup>,

WANG Song-You<sup>1\*</sup>, CHEN Liang-Yao<sup>1</sup>, JIA Yu<sup>3</sup>

(1. Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Hebi Vocational and Technical College, Hebi 458030, China;

3. School of Physics Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450045, China)

**Abstract:** The crystal structure, electronic and optical properties of Cr, O and CrO codoped GaN were calculated by first-principle calculation. The results show that codoping method brings in new intermediate band as well as lowering the formation energy in comparison with single oxygen atom doping. The formation of intermediate band enhances absorption of low energy photons, especially in infrared range of the sun spectrum. Our calculation predicts the feasibility of CrO codoped GaN used as a third-generation solar cell semiconductor material.

**Key words:** third-generation solar cell; GaN; first-principle; co-doping

**PACS:** 78.20.Ci, 71.20.Be, 71.15.Mb

### 引言

光伏电池的发展已经经历了以 Si 体材料和以玻璃为衬底的薄膜材料两代产品, 为了进一步降低成本, 提高太阳光的转换效率, 1997 年 Luque 和 Marti 提出了一种新的太阳能电池的模型<sup>[1]</sup>, 从而引起了学术界和工业界的极大兴趣, 这种新型的电池结构既不同于目前工业界采用的以单晶和多晶 Si 体为代表的第一代电池, 也不同于以薄膜材料为代表的第二代电池, 后来被人们称为第三代太阳电池。第三代太阳能电池要求具有薄膜化, 转换效率高, 原料丰富, 无毒无害等特点。目前在实验室广泛研究的

第三代太阳能电池包括叠层太阳能电池、多带隙太阳能电池等<sup>[2]</sup>。

叠层电池即是采用在同一衬底材料上按禁带宽度由小到大的顺序制作不同材料的薄膜太阳能电池, 从而逐层吸收从高能到低能的光子。这种方法的理论极限吸收效率为 86.6%, 目前实验室制备的以 GaInP/GaInAs/Ge 组成的 3 结电池的转化效率超过 40%<sup>[3]</sup>。但是这种电池随着层数的增多, 层间的晶格匹配问题会对工艺和技术造成困难, 而且为了优化能带结构, 势必要用到一些有毒或稀有元素, 这些都不符合第三代太阳能电池的要求。

Luque 和 Marti<sup>[1]</sup> 根据细致平衡理论 (Detailed

收稿日期: 2010-08-29, 修回日期: 2010-11-08

Received date: 2010-08-09, revised date: 2010-11-08

基金项目: 复旦大学大学生学术资助计划“曦源项目”(081002); 国家重点基础研究发展计划(2010CB933703)

作者简介: 柯福顺(1989-), 男, 福建泉州人, 复旦大学光科学与工程系本科生, 主要研究领域为凝聚态光学。

\* 通讯作者: E-mail: sywang@fudan.ac.cn.

Balance)提出了中间带太阳能电池的物理模型.如果在半导体材料的带隙中产生一条中间能带,利用该模型设计的太阳电池的效率最高能够达到63.1%,高于单结太阳能电池的极限效率40.7%,也高于两结叠层太阳电池的极限效率55.4%.中间能带的实现方法包括三种<sup>[2]</sup>:一是利用能带剪裁或量子尺寸效应,利用多量子阱或多量子点来产生中间带<sup>[4,5]</sup>,其二是采用适宜组份配置的半导体合金(如ZnTe:O、GaNaAsP)<sup>[6,7]</sup>,其三就是利用杂质掺杂形成中间杂质能带(如Ti:GaP<sup>[8]</sup>, Cr:ZnS<sup>[9]</sup>和过渡金属在CuGaS<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,和MgIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>[11]</sup>).利用杂质掺杂形成中间杂质能带的方法相比其它方法,实现的方式相对简单,可以避免复杂的外延材料制备,这对太阳能电池的成本优势更有利,因而杂质带太阳能电池的研究在多带隙电池技术中具有重要的意义.

目前对杂质掺杂的中间带太阳能电池的研究仍处于基础研究阶段,重点在于材料的寻找和制备,电池结构的设计和性能模拟.

GaN作为第3代半导体材料的典型代表,一个重要特点就是具有较宽的直接带隙,并被认为是最有潜力的短波长光电材料.除此之外,GaN具有很高的击穿场强、热导率、载流子迁移率以及物理和化学稳定性<sup>[12]</sup>.基底材料与生长环境不同,GaN可能形成立方闪锌矿结构(3C)或者六角纤锌矿结构(2H).在基态情况下,纤锌矿结构的GaN具有更低的形成能,容易生长,且结构较稳定.

纤锌矿结构的GaN,空间群为 $C_{6v}^4$ ,Ga-N双分子层垂直于(0001)晶面,按照AB方式堆积,理想密堆积情况下,晶格常数满足 $c/a = 1.633$ 和 $u = 3/8$ .实验测得的晶格常数 $a = 0.3189\text{nm}$ , $c = 0.5185\text{nm}$ , $c/a = 1.626$ <sup>[13]</sup>.纤锌矿结构的GaN带隙为3.39eV,对应于367nm的蓝紫光波段.

由于GaN具有较宽的带隙,因此经过一定量的掺杂后,有望实现中间杂质能带.对过渡金属Cr在GaN中掺杂,以往的研究主要涉及到磁性和电子结构方面,对其光学性质的研究相对较少<sup>[14~17]</sup>.因此本文利用第一性原理的方法,对O, Cr以及CrO 3种情况在GaN中掺杂后的电子结构和光学性质进行了研究.结果表明CrO共掺杂可以在GaN的带隙中形成中间能带,有望成为第3代太阳能电池的候选材料.

## 1 理论方法

结构和相关性质的研究是采用CASTEP程序完

成的<sup>[18]</sup>.CASTEP是一个基于密度泛函理论(DFT)<sup>[19]</sup>,结合平面波赝势方法从头算的量子力学计算程序.计算中,采用周期性边界条件,电子交换关联能使用广义梯度近似(GGA)的PBE方案<sup>[20]</sup>,使用平面波基矢展开电子波函数,电子与离子实之间的相互作用势以超软赝势描述.所选取的四种原子的价电子组态分别为:Ga:3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>;N:2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>;Cr:3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>;O:2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>,其它轨道电子作为离子实内电子处理.为了对不同情况下的结果进行对比,在研究过程中在2H结构的GaN的基础上,选取3×3×2的超原胞结构,共含有36个Ga原子和36个N原子.掺杂计算时分别用O原子替代一个N原子、Cr原子替代一个Ga原子和用一个CrO分子替代一个GaN分子,计算时选取的超原胞如图1所示.

首先对每种结构的晶胞进行结构优化和内坐标优化,在优化基础上进行其它各项性质的计算.平面波截断能( $E_{\text{cut}}$ )设置为340eV,总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用Monkhorst-Pack方案,选择k网格点为3×3×2.使用泡利密度混合法进行自洽场运算,收敛标准设定为 $5.0 \times 10^{-7}$  eV/atom.在对模型进行几何优化的过程中,使用BFGS算法,收敛标准设定为:单原子能量 $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom,原子间相互作用力0.01eV/Å,晶体内应力0.02 GPa,原子最大位移 $5.0 \times 10^{-4}$  Å.

## 2 结果与分析

通过体系的结构优化,获得了四种结构的晶格常数、键长等参数,结果如表1所示.纯GaN晶体的晶格常数计算为 $a = 3.227\text{Å}$ , $c = 5.257\text{Å}$ .这与实验相差在1%<sup>[13]</sup>,说明计算结果是可靠的.从表1的结果可以看出O替位N后晶胞的体积明显增大,而用Cr替位后晶胞体积略微减小,同时用Cr和O替位晶胞体积略微增大.这是由于O原子的离子半径

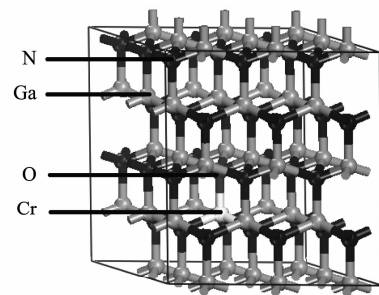


图1 CrO在GaN中共掺杂的超晶胞结构图  
Fig. 1 Structure of CrO codoped GaN supercell

(1.4Å) 比 N 原子的半径(0.13Å) 要大很多, 而 Cr 原子的半径(0.52Å) 要略小于 Ga(0.62Å), 共掺杂时 O 原子的影响较大, 所以晶胞体积增大.

从共价键角度分析, 由于 Ga-O 键的键长比 Ga-N 键略大 4.5%, 因此 O 原子将周围的 Ga 原子向外推, 晶胞扩张; 而 Cr-N 键要比 Ga-N 键短 1.5%, 造成 Cr 原子将周围的 N 原子向内拉, 使晶胞减小. 共掺时则为二种效应互相补偿, 但最终结果为晶胞体积略微增大.

掺杂的难易程度和掺杂后 GaN 的稳定性可以通过形成能 ( $E_f$ ) 来判断, 形成能越低, 晶体的稳定性越好, 越容易掺杂. CrO 在 GaN 中掺杂的形成能由下式计算:

$$E_f = E_{tot}(\text{GaN} + \text{doping}) - E_{tot}(\text{GaN}) - n\mu_{\text{O}} - m\mu_{\text{Cr}} + n\mu_{\text{N}} + m\mu_{\text{Ga}}, \quad (1)$$

式中  $E_{tot}(\text{GaN} + \text{doping})$  和  $E_{tot}(\text{GaN})$  分别代表掺杂前、后原胞的总能量,  $\mu_{\text{O}}, \mu_{\text{Cr}}, \mu_{\text{N}}, \mu_{\text{Ga}}$  分别为 O、Cr、N、Ga 的化学势,  $n$  和  $m$  为被 O、Cr 替换的 N、Ga 原子数量.

计算的形成能结果见表 1. 从表中可以看出: O 替代 N 和 Cr 替代 Ga 的形成能分别为 -0.79eV 和 -5.71eV, 表明 Cr 比 O 更容易掺在 GaN 中, 对于 CrO 在 GaN 中的共掺杂, 其形成能为 -4.76eV, 比 O 单独在 GaN 中容易, 但比 Cr 单独掺杂在 GaN 中较困难. 该结果与文献[17] 中报道的不一致, 其原因可能在于本文采用的方法与该文不同, 文献[17] 采用的是 GGA + U 的方法.

表 1 优化后四种晶体的结构参数

Table 1 Structure parameters of the four optimized crystals

	GaN	GaN-O	GaN-Cr	GaN-CrO
a (Å)	3.227 (Exp:3.19)	3.233	3.226	3.23
c (Å)	5.257 (Exp:5.19)	5.272	5.255	5.269
Ga-N (Å)	1.975	1.976	1.975	1.975
Ga-O (Å)	/	2.07	/	2.031
Cr-N (Å)	/	/	1.926	1.934
$E_f$ (eV)	/	-0.79	-5.71	-4.76

晶体结构中原子的成键情况可以通过电荷的分布来判断. 图 2 中给出了 CrO 掺杂的 GaN 晶体 (011 $\bar{2}$ ) 面上的电荷密度分布. 可以看出, O 原子附近电荷密度明显高于 N 原子; O-Ga 和 O-Cr 之间的电子交叠要分别弱于 N-Ga 和 N-Cr; Cr-N 之间的电子交叠要强于 Ga-N. 这一结果可以结合成键的 Mulliken 布局数来分析.

表 2 给出了 4 种结构中各个原子间成键的 Mul-

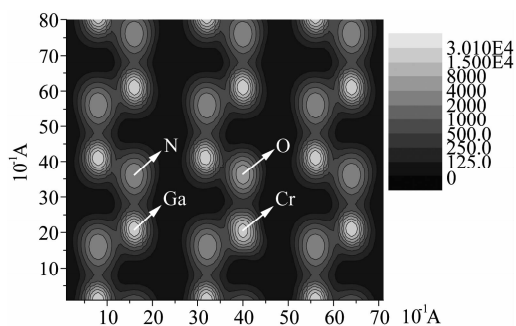


图 2 CrO-GaN 晶体(011 $\bar{2}$ ) 面上的电荷密度分布

Fig.2 Electron density population on crystal face (011 $\bar{2}$ ) of CrO-GaN

liken 布局数的平均值. Mulliken 布局数表征了成键电子的重叠程度, 这个值越大表明键的共价性越强, 越接近于 0 则表明键的离子性越强<sup>[21]</sup>. 结果表明 Ga-O 和 Cr-O 键的离子性明显强于 Ga-N 和 Cr-N 键, 这是由于 O 的非金属性强, O 原子吸引电子的能力大于 N 原子. 图 2 中也表现出 Ga-O 和 Cr-O 键的电子主要集中在 O 周围, 而 Ga-N 和 Cr-N 键的电子分布较均匀, 从而说明 Ga-N 键接近共价键, Ga-O 键接近离子键. Cr 的金属性强于 Ga, 因此 Cr 成键的离子性也强于 Ga.

表 2 原子间成键的 Mulliken 布局数

Table 2 Mulliken population of bonds

键名	GaN	GaN-O	GaN-Cr	GaN-CrO
Ga-N	0.615	0.61	0.613	0.602
Ga-O	/	0.29	/	0.35
Cr-N	/	/	0.64	0.62
Cr-O	/	/	/	0.32

确定材料的晶格结构参数后, 可以计算出 4 种材料的能带结构和态密度以及材料的光学性质, 其中 CrO 共掺的 GaN 晶体的能带结构及分波态密度由图 3 给出, 费米能级为能量零点.

对纯 GaN 晶体的能带结构分析表明, GaN 属于直接带隙半导体, 价带顶与导带底均位于  $\Gamma$  点, 带隙为 1.65eV, 与实验值 3.49eV 相差较大, 半导体禁带宽度偏小是密度泛函理论本身的缺陷造成的, 一般认为是由于局域密度泛函理论中 KS 方程的本征值不能准确给出系统的激发态能量, 使位于导带的电子态能量值比实验值偏小, 从而带隙偏小. 纯 GaN 的能带主要由四部分组成, 1.9 至 4.2eV 为导带部分, 0 至 -16eV 为价带部分. 费米能级以下的价带 (VB) 有两个. 一个是 -16eV 至 -11eV 的价带, 主要由 N 原子的 2s 轨道和 Ga 原子的 3d 轨道构成, 另

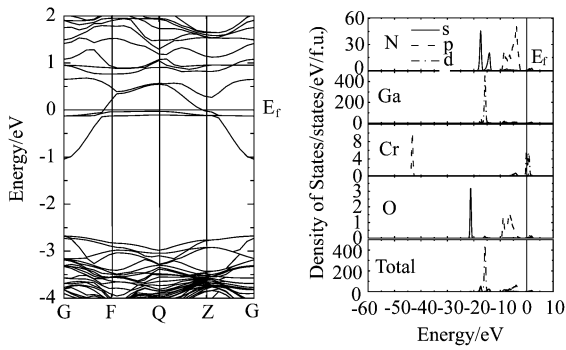


图3 CrO 共掺杂 GaN 晶体费米能附近的能带图和分波态密度图

Fig. 3 Band structure and PDOS of CrO codoped GaN near Fermi energy

一个是  $-7\text{eV}$  至  $0\text{eV}$  的价带,主要由 N 原子  $2\text{p}$  轨道和 Ga 原子  $2\text{s}$  轨道构成. 其中,靠近费米能级的价带顶部具有两个峰,分别位于  $-5.80\text{eV}$  和  $-1.42\text{eV}$  处.  $-5.80\text{eV}$  处的峰是由 N 的  $2\text{p}$  电子和 Ga 的  $2\text{s}$  电子杂化而产生的,  $-1.42\text{eV}$  处的峰主要是由 N 的  $2\text{p}$  电子产生. 导带 (CB) 底部则主要由 N 原子  $2\text{p}$  轨道, Ga 原子  $2\text{s}$  轨道和  $2\text{p}$  轨道组成.

O 和 Cr 掺杂对 GaN 的能带结构产生了非常大的影响. 从能带结构上看 O 掺杂对 GaN 的价带部分影响较大,在  $-21\text{eV}$  处产生了一个由 O 的 s 电子贡献的能级,另外由于 O 和周围的 Ga 和 N 原子的相互作用,使得 GaN 的费米能级上移到导带. Cr 原子掺杂后除了在  $-43\text{eV}$  和  $-72\text{eV}$  处由 Cr 的 s 电子产生的两个局域能级外,主要也是影响 GaN 的价带结构. Cr 的掺入也使得 GaN 的费米能级上升,禁带消失. 而且在原来 GaN 的禁带中 Cr 的  $3\text{d}$  电子出现了一个杂质能带,该杂质能带的宽度约为  $1.24\text{eV}$ . 位于费米能级以上的部分与 GaN 的导带部分略有重叠. O、Cr 的掺入导致的费米能级上升可以解释为: O 和 Cr 的替位在晶体中引入了额外电子,使得电子可以占据的电子态增多,从而提升了费米能级.

对于 CrO 共掺杂的情况,其能带结构具有 O 和 Cr 掺杂的共同特点,但与前两者的显著区别是共掺杂后在费米能级处出现了明显的中间能带,该中间带的宽度为  $1.7\text{eV}$ ,从价带顶到中间带隙的能量差为  $1.6\text{eV}$ ,中间带隙到导带底约为  $0.1\text{eV}$ ,因此 CrO 共掺杂时可以在 GaN 形成多带隙结构.

通过电子态密度分布图,在 Cr 掺杂的 GaN 中可以清晰地看到在禁带中形成了一个宽度为  $1.24\text{eV}$  的杂质能带. 费米能级上升至该中间杂质能带中央. 分波态密度分析表明杂带主要由 Cr 的  $3\text{d}$

电子形成, N 原子的  $2\text{p}$  电子也有贡献. 在 CrO 共掺的晶体中形成的中间杂质能带,主要由 Cr 的  $3\text{d}$  电子以及 N、O 的  $2\text{p}$  电子贡献而成. 能带图中显示与 Cr 掺杂情况不同的是,这个中间能带与费米能级有  $0.03\text{eV}$  的差距,即提高了中间能带的电子占据数. 在 O 掺杂 GaN 中,由于 O 对 N 的替位,费米能级向导带底部移动,导致费米能级到价带中间有  $1.49\text{eV}$  的空带区域. O 原子的  $2\text{s}$  电子和  $2\text{p}$  电子对价带顶部、导带底部都有贡献,但作用不显著. 所以 O 的掺杂在能带扩展上不能发挥很大的作用,而主要是在消除电子局域化上.

作为太阳能电池所用半导体材料,人们对光学性质的关注反映在材料的吸收光谱上. 由于太阳光谱  $99.9\%$  的能量集中在红外区、可见光区和紫外区,其中红外区占  $40.3\%$ ,通常的单结太阳能电池主要工作在可见光区,如果材料既能吸收可见光的能量又吸收红外光的能量,就可以极大的提高太阳能电池的转换效率. 图 4 给出了 4 种结构晶体的理论吸收光谱,从图中可以看出,在 GaN 中分别掺入 O 和 Cr 时都可以小幅增加对红外低能光子的吸收,而 CrO 在 GaN 中共掺时,与 GaN 相比在可见光范围内的光吸收差别较小,但在红外区域里,可以大幅度提高其对低能光子的吸收. 对于 GaN、GaN-O、GaN-Cr 三种结构,光谱吸收曲线都具有三个明显的吸收峰,分别在  $6.4\text{eV}$ 、 $10.5\text{eV}$  和  $17.7\text{eV}$  附近. 第一个吸收峰值覆盖的范围在  $1.8\text{eV}$  至  $9.6\text{eV}$ ,主要是反映了 N 原子  $2\text{p}$  轨道到导带的跃迁. 第二个吸收峰值覆盖的范围在  $9.6\text{eV}$  至  $12.0\text{eV}$ ,主要是反映了 N 原子  $2\text{p}$  轨道至  $2\text{s}$  和  $2\text{p}$  杂化轨道的跃迁. 第三个吸收峰值覆盖的范围在  $15.5\text{eV}$  至  $19.0\text{eV}$ ,是反映了 Ga 原子  $3\text{d}$  轨道至 N 原子  $2\text{s}$  和  $2\text{p}$  杂化轨道的跃迁.

而对于 GaN-CrO 晶体,光谱吸收曲线相比上述 3 种晶体还多出一个在  $0.8\text{eV}$  的峰值,覆盖范围在  $0\text{eV}$  至  $1.8\text{eV}$ . 这部分的吸收主要是反映了中间杂质能带到导带的跃迁.

图 4 中还给出了四种结构的吸收光谱随波长的变化. 由于密度泛函近似方法本身的缺陷,半导体材料对带隙计算值偏小,所得的吸收光谱会相应向长波长平移. 但根据掺杂后谱线变化的趋势可以看出,在短波段掺杂对吸收光谱的影响不大;而 CrO 共掺后产生了中间能带,增加了中间带到导带的吸收,因此材料在低能红外波段的吸收大大增强. 计算结果可以看出掺 O 后晶体在长波吸收有小幅提高,但

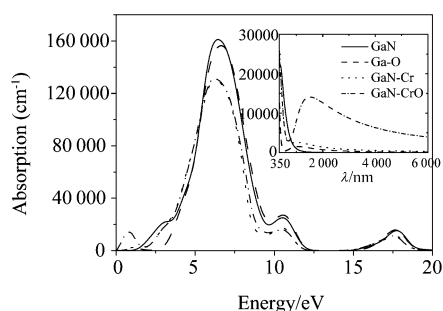


图4 4种晶体的吸收曲线比较  
Fig.4 Absorption spectrum of the four crystals

很快截止;掺 Cr 使得晶体增强了在长波段的吸收能力,幅度比掺 O 的情况略强;而 CrO 共掺对红光到远红外的光谱有更大的吸收.虽然 CrO 共掺后材料对短波长可见光的吸收有所降低,但其对能量分布较多的长波段吸收的大大增强弥补了这一损失.通过增大对太阳光谱的覆盖范围,提高了太阳能电池的效率.用此材料制作太阳能电池,可以充分利用太阳光谱,增加太阳电池的转换效率.

### 3 结论

本文利用第一性原理的方法研究了纤锌矿 GaN 以及 O、Cr 和 CrO 替代掺杂后的电子结构与光学性质,计算了4种结构的晶格常数、能带结构、态密度与光谱吸收曲线.采用3种不同方式的替代掺杂,显著改变了 GaN 的电子结构,体系的费米能级上移.在 Cr 和 O 共掺杂情况下,由于费米能级的上移,在原 GaN 的禁带中形成了杂质中间能带,该中间能带的出现,使得 GaN 在红外方面的光学吸收明显加强,可增加对太阳光吸收的范围,尤其是增加了对低能量的红外光子的吸收,从而提高太阳电池的转化效率.本研究结果可以为实验提供明确的理论依据.

### REFERENCES

[1] Luque A, Marti A, Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**:5014—5017.  
[2] Brown G F, Wu J Q. Third generation photovoltaics[J]. *Laser & Photon. Rev.*, 2009, **3**:394—405.  
[3] King R R, Law D C, Edmondson K M, et al. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells [J]. *App. Phys. Lett.*, 2007, **90**:183516—1~3.  
[4] Laghumavarapu R B, Moscho A, Khoshakhlagh A, et al. GaSb/GaAs type II quantum dot solar cells for enhanced infrared spectral response[J]. *App. Phys. Lett.*, 2007, **90**:173125—1~3.

[5] Suraprapapich S, Thainoi S, Kanjanachuchai S, et al. Quantum dot integration in heterostructure solar cells[J]. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 2006, **90**:2968—2974.  
[6] Wang W M, Lin A S, Phillips J D. Intermediate-band photovoltaic solar cell based on ZnTe:O [J]. *App. Phys. Lett.*, 2009, **95**:011103—1~3.  
[7] Yu K M, Walukiewicz W, Ager J W, et al. Multiband GaNAsP quaternary alloys[J]. *App. Phys. Lett.*, 2006, **88**:092110—1~3.  
[8] Palacios P, Fernández J J, Sánchez K, et al. First-principles investigation of isolated band formation in half-metallic  $Ti_xGa_{1-x}P$  ( $x=0.3125-0.25$ ) [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**:085206—1~8.  
[9] Tablero C. Electronic and magnetic properties of ZnS doped with Cr[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**:195203—1~9.  
[10] Palacios P, Sánchez K, Conesa J C, et al. Theoretical modelling of intermediate band solar cell materials based on metal-doped chalcopyrite compounds [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**:6280—6284.  
[11] Palacios P, Aguilera I, Sánchez K, et al. Transition-Metal-Substituted Indium Thiospinels as Novel Intermediate-Band Materials: Prediction and Understanding of Their Electronic Properties [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**:046403—1~4.  
[12] Arbouche O, Belgoumèneb B, Soudinia B, et al. First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN [J]. *Comp. Mater. Sci.*, 2009, **47**:432—438.  
[13] Leszczynski M, Teisseyre H, Suski T, et al. Lattice parameters of gallium nitride[J]. *App. Phys. Lett.*, 1996, **69**:73—75.  
[14] Akinaga H, Nemeth S, Boeck J D, et al. Growth and characterization of low-temperature grown GaN with high Fe doping[J]. *App. Phys. Lett.*, 2000, **77**:4377—4379.  
[15] Rosa A L, Ahuja R. Weak ferromagnetism in Cu-doped GaN[J]. *App. Phys. Lett.*, 2007, **91**:232109—232111.  
[16] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, et al. Role of Embedded Clustering in Dilute Magnetic Semiconductors: Cr Doped GaN[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**:256404—1~4.  
[17] Pan H, Gu B H, Eres G, et al. Ab initio study on non-compensated CrO codoping of GaN for enhanced solar energy conversion [J]. *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**:104501—104503.  
[18] Segall M, Lindan P, Probert M, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J. Phys: Cond. Mater.*, 2002, **14**:2717—2744.  
[19] Kohanoff J, Gidopoulos N I. Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry[M]. (Wiley, West Sussex, 2003), Vol. 21, p. 523.  
[20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**:3865—3868.  
[21] Segall M D, Shah R, Pickard C J, et al. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials[J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**:16317—16320.