

# Mn 掺杂 ZnO 光学特性的第一性原理计算<sup>\*</sup>

陈 琨<sup>†</sup> 范广涵<sup>‡</sup> 章 勇

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2007 年 1 月 4 日收到, 2007 年 4 月 13 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法计算了纤锌矿 ZnO 及不同量 Mn 掺杂 ZnO 晶体的电子结构, 分析了掺杂对 ZnO 晶体的能带结构、电子态密度、差分电荷分布的影响. 计算结果表明, 随着 Mn 掺杂含量的增加, ZnO 禁带宽度相应增加并且对紫外吸收区的光吸收能力也随之增强.

关键词: 密度泛函理论(DFT), 第一性原理, 超软赝势, Mn 掺杂 ZnO

PACC: 7115A, 7115M, 7115H, 7865K

## 1. 引 言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带氧化物半导体材料, 室温下禁带宽度 ( $E_g = 3.2 \text{ eV}^{[1]}$ ), 与 GaN 等其他光电子材料相比, 具有低介电常量、大光电耦合率、高的化学稳定性以及优良的压电、光电特性. 并且 ZnO 的激子结合能高达 60 meV, 是一种在紫外和蓝光发射方面很有发展前景的新型光电子材料. 已在太阳能电池<sup>[2]</sup>、液晶显示器<sup>[3]</sup>、气体传感器<sup>[4]</sup>、紫外半导体激光器<sup>[5]</sup>以及透明导电薄膜<sup>[6-8]</sup>等方面具有广泛的应用前景. 近年来, 人们除了对 ZnO 薄膜进行广泛的研究外, 还研究了不同金属掺杂的 ZnO 薄膜. 掺杂 Al<sup>[9,10]</sup>、Ga<sup>[9,11]</sup>、In<sup>[9,12]</sup>等元素可以得到电学性能较理想的 n 型 ZnO 薄膜材料, 明显提高 ZnO 薄膜的电导率, 降低 Madelung 能<sup>[13]</sup>改善薄膜的导电性质. 邹璐等<sup>[14]</sup>通过对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的结构与光学性能的研究, 发现 20% 含量的 Mg 掺杂使得薄膜的带边紫外发射峰相对于 ZnO 薄膜产生了 0.4 eV 的蓝移, 薄膜质量良好; 朋兴平等<sup>[15]</sup>通过对 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的结构与光学性能的研究, 发现不同含量的 Cu 掺杂使得薄膜出现了较强的蓝光峰; 另外, Mn 掺杂 ZnO 薄膜引起磁学性能的变化更是引起了人们广泛的兴趣<sup>[16-19]</sup>. 但是, Mn 的掺入对 ZnO 的结构和光学性能的影响的理论

计算和分析却少有报道. 本文利用第一性原理赝势方法, 对不同量 Mn 掺杂 ZnO 晶体的结构、能带、电子态密度、差分电荷分布从理论上进行了计算, 并对其禁带宽度随着 Mn 掺杂含量增加逐渐增大现象的微观机理进行了细致的分析.

## 2. 模型构建与计算方法

### 2.1. 模型构建

理想 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 P6<sub>3</sub>mc 空间群, 对称性为 C<sub>6</sub>V<sub>4</sub>, 晶格常数  $a = b = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5206 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . 其中  $c/a$  为 1.602, 较理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小.  $c$  轴方向的 Zn—O 键长为 0.1992 nm, 其他方向为 0.1973 nm, 其晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成. 笔者计算所用的超晶胞结构如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, ZnO 中的配位体是一个三角锥, 它的棱长小于底面边长, 中心原子与锥顶原子的键长稍大于与锥面三个原子的键长. 因此晶体中  $\text{O}^{2-}$  配位多面体为  $\text{Zn-O}_4$  四面体,  $\text{Zn}^{2+}$  配位情况与 O 的相似.

### 2.2. 计算方法

文中所有的计算工作, 都是由 MS 软件中的

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50602018), 广东省自然科学基金(批准号 06025083), 广东省科技攻关计划(批准号 2006A10802001)和广州市科技攻关重大项目(批准号 2005Z1-D0071)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chk0521@163.com

<sup>‡</sup> 通讯联系人, E-mail: gfan@scnu.edu.cn

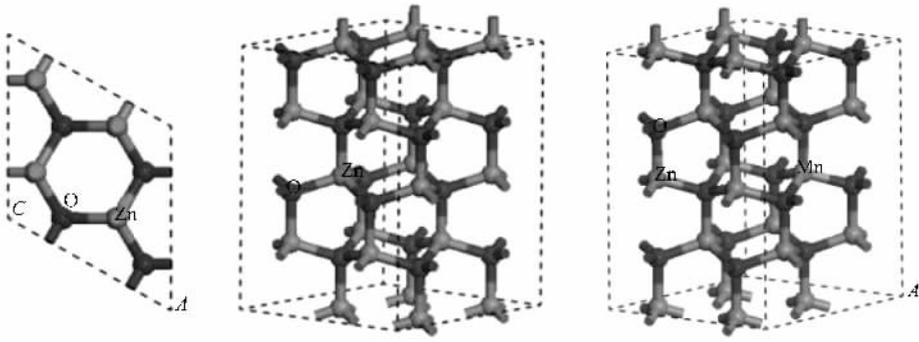


图 1 沿晶胞  $a, b, c$  基矢量方向扩展两个单位后得到  $\text{ZnO}(2 \times 2 \times 2)$  超晶胞 (a)  $\text{ZnO}$  超原胞(俯视图); (b)  $\text{ZnO}$  超原胞(透视图); (c)  $\text{Mn}_{0.0625}\text{Zn}_{0.9375}\text{O}$  超原胞(透视图)

Castep 软件包完成的. Castep<sup>[20]</sup> 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法<sup>[13-20]</sup>. 计算中电子与电子间相互作用中的交换相关效应通过广义梯度近似(GGA)的 PBE 计算方案来处理, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展, 为尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势( $U_{sp}$ )<sup>[21]</sup>来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 O, Mn, Zn 各原子的价电子组态分别为:  $\text{O}-2s^2 2p^4$ ,  $\text{Mn}-3d^5 4s^2$ ,  $\text{Zn}-3d^{10} 4s^2$ , Mn 的自旋态设为  $up$ . 在倒易的  $k$  空间中, 平面波截断能量  $E_{cut} = 340 \text{ eV}$ , 迭代过程中的收敛精度为  $2 \times 10^{-5} \text{ eV/原子}$ , 也即作用在每个原子上的力不大于  $0.1 \text{ eV}$ , 内应力不大于  $0.1 \text{ GPa}$ , 布里渊区的积分计算采用  $4 \times 4 \times 2$  Monkors-Park 特殊  $K$  点对全 Brillouin 求和. 能量计算都在倒易空间中进行, 为了得到稳定精确的计算结果, 笔者先优化晶胞的结构, 得到晶胞参数后, 再优化其内坐标, 在此基础上计算电子特性和光学特性等性质.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. ZnO 体相计算结果与讨论

为获得 ZnO 基态的晶格属性, 确定晶格常数  $a$  和  $c$ , 我们利用实验晶格参数对 ZnO 超原胞进行了几何结构优化. 按照超原胞能量与体积关系的最小化原理得超原胞的晶格结构参数如表 1 所示. 由表 1 可以看出经优化后得到的体积  $V_0$  与实验值偏差约

为 2.6%,  $a/c$  值为 1.609 与实验值 1.602 符合得很好. 几何结构优化后计算了理想 ZnO 晶体的能带结构、总体态密度和分波态密度. 计算结果如图 2—4 所示. 从图 2 中可以看出, ZnO 的价带基本上可以分为两个区域, 即  $-6.0 \sim -4.0 \text{ eV}$  的下价带、 $-4.0 \sim 0 \text{ eV}$  的上价带区. 从图 3 和图 4 中可以看出 ZnO 上价带区主要是由  $\text{O}2p$  态形成的; 而下价带区则主要是  $\text{Zn}3d$  态贡献的; 对于由  $\text{O}2s$  态贡献的在  $-18 \text{ eV}$  处的价带部分, 由于与其他两个价带之间的相互作用较弱, 将不做讨论. 对于导带部分, 其主要来源于  $\text{Zn}4s$  态的贡献, 且电子具有明显的从  $\text{Zn}4s$  态到  $\text{O}2p$  态的跃迁过程, 引起氧位置处的局域态密度的引力中心向低能级方向移动, 表明理想 ZnO 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属氧化物半导体材料. 尽管采用了 GGA 近似, 但计算的带隙值( $E_g = 0.96 \text{ eV}$ )仍然偏低. 这主要是由于广义梯度近似(GGA)与局域密度近似(LDA)都存在  $E_g$  计算值偏低的普遍性问题, 对 ZnO 晶体而言主要是计算中过高地估计了  $\text{Zn}3d$  的能量, 造成  $\text{Zn}3d$  与  $\text{O}2p$  相互作用的增大, 结果使价带带宽增大, 带隙偏低. 但这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析, 尤其是对于  $\Gamma$  点处的能带结构与以前的理论和实验值完全符合<sup>[22]</sup>. 从计算的能带图 2 中可以看出 ZnO 是一种直接禁带半导体, 导带底和价带顶位于 Brillouin 区的  $\Gamma$  点处. 对于来源于  $\text{Zn}3d$  态的下

表 1 ZnO 晶格常数

晶格常数	计算值	实验值
$a/\text{nm}$	0.3273	0.3249
$c/\text{nm}$	0.5266	0.5206
$a/c$	0.1609	0.1602
$V_0/\text{nm}^3$	0.048846	0.047592

价带部分能级变化非常缓慢,而  $O2p$  贡献的上价带部分相对于导带却比较平滑,因此价带空穴具有大的有效质量,这或许是实现 ZnO 晶体 p 型掺杂困难最主要的原因之一。

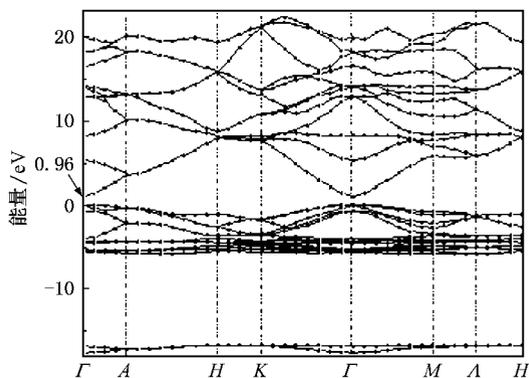


图2 纤锌矿 ZnO 能带结构图

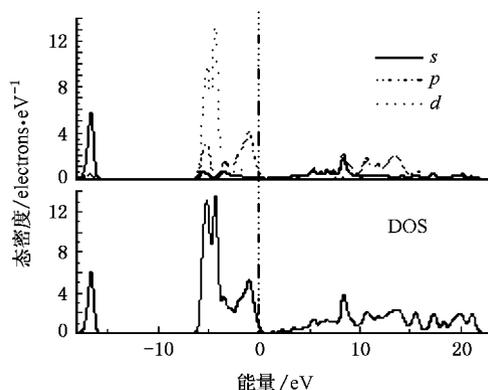


图3 ZnO 总态密度图和分波态密度图

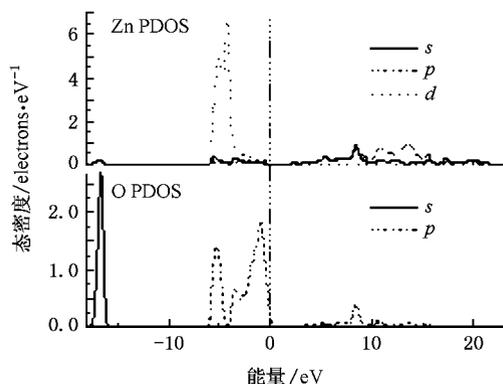


图4 Zn 和 O 分波态密度图

### 3.2. 掺杂计算结果与讨论

由于 Mn 的介入,  $Mn_xZn_{1-x}O$  合金的电子结构

发生了明显变化. Mn 掺杂的浓度不同,  $Mn_xZn_{1-x}O$  的态密度曲线分布也不同. 电子结构变化的趋势可以通过对一系列不同掺杂比例的态密度曲线分析获得.

#### 3.2.1. $Mn_xZn_{1-x}O$ 晶格常数变化

通过计算,我们分别得到  $Mn_xZn_{1-x}O$  ( $x = 0.0625, 0.125$ ) 的晶格常数如表 2 所示,与实验值<sup>[23]</sup>相差不大,从表 2 可以看出锰的掺入基本没有改变 ZnO 的晶格结构. 由于  $Zn^{2+}$  的离子半径为  $0.072 \text{ nm}$ ,  $Mn^{2+}$  的离子半径为  $0.080 \text{ nm}$ ,大于  $Zn^{2+}$  的离子半径,所以 Mn 以代位原子的形式掺杂时超包体积会有所增加,但是  $Mn^{2+}$  离子半径与  $Zn^{2+}$  离子半径相差不大,所以超包体积变化不大,与实验<sup>[23]</sup>相符.

表2  $Mn_xZn_{1-x}O$  晶格常数与禁带宽度

	ZnO	$Mn_{0.0625}Zn_{0.9375}O$	$Mn_{0.125}Zn_{0.875}O$
$a/\text{nm}$	0.3273	0.3285	0.3295
$c/\text{nm}$	0.5266	0.5288	0.5305
$V_0/\text{nm}^3$	0.048846	0.049287	0.049756
$E_g/\text{eV}$	0.96	1.09	1.28

#### 3.2.2. $Mn_xZn_{1-x}O$ ( $x = 0.125$ ) 的能带与态密度

$Mn_xZn_{1-x}O$  ( $x = 0.125$ ) 的能带图由图 5 所示. 从图 5 中可以看出,费米能级与 spin-up 的能带相交,同时处于 spin-down 的能隙之中. 这表明体系具有明显的自旋极化现象且发生了半导体-金属性转变,与 Ti 掺入 ZnO 的性质相似<sup>[24]</sup>. 能隙位于导带下  $0.14 \text{ eV}$  处,带宽为  $1.28 \text{ eV}$ . 当 Mn 的含量  $x$  为  $0.0625$  时,  $Mn_{0.0625}Zn_{0.9375}O$  的能带和态密度图与  $x = 0.125$  时相似,通过计算得到带隙为  $1.09 \text{ eV}$ . 这样我们得到 ZnO 的带隙随着 Mn 含量的增加逐渐增大的性质<sup>[22, 25]</sup>. 带隙增大的原因主要是由于过渡金属离子的局域自旋态与  $sp$  带之间的自旋交换相互作用,使得价带与导带分别向低能和高能方向移动,从而使得带隙增加. 这种相互作用随着 Mn 含量的增加而增强,所以带隙随着 Mn 掺杂的增加而不断增大. 因为在固体中, DFT 对多粒子体系的激发态,特别是半导体和绝缘体带隙,一般比实验数值小 30%—50% 甚至更多,所以对于  $x$  取值的理论计算值  $E_g$  都要小于相应的实验值. 但其变化趋势是明显的,在针对同一个计算体系,计算环境相同的情况下,变化的只是 Zn, Mn 的含量比,这时使用 DFT 方法计算出来的一系列  $E_g$  值之间是具有可比性的,

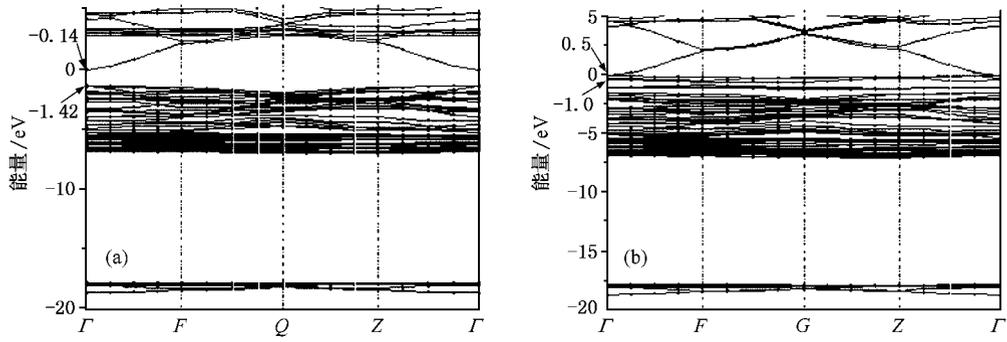


图 5 Mn<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O 能带图 (a) 自旋向下, 其中 -1.42—-0.14 eV 为 Mn<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O 的直接带隙 (b) 自旋向上, 其中 -1.0—-0.5 eV 为 Mn 的 3d 态自旋电子与四面体顶角 O 的 2p 态电子形成的杂质能级

通过这样的一系列  $E_g$  值来研究体系禁带宽度变化的规律是有意义的. 从图 6 和图 7 可以看出 -18—-16 eV 附近的峰值位主要来源于 O 的 2s 态电子, -8—-5 eV 附近的峰值主要来源于 Zn 的 3d 态电子, -5—-1.5 eV 附近的峰值主要来自 O 的 2p 态电子和 Mn 的 3d 态电子. 由图 7(a) 和 (b) 可看出在费米能级附近的峰值主要由 Mn 3d 态 spin-up 自旋电子形成的劈裂能级与四面体顶角 O 2p 态电子形成的四面体晶场能级组成. 其宽度约为 1.5 eV (-1—0.5 eV) 跨过了费米能级, 从而使 Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 合金呈现出金属性. 还可以看到 Mn 3d 电子在费米能级以下有几个峰值与 O 2p 电子的峰值相对应, 这说明 Mn 3d 电子与 O 2p 电子有强烈的杂化效应, 并且图 7(a) 显示出 Mn 3d 电子在费米能级附近与 3 eV 处有很强的局域性. 导带主要是由 Mn 3d 态和 Zn 4s 态电子形成. 由于 Mn 的掺杂使费米能级上升进入导带, 所以 Mn 在 ZnO 中起到 n-型掺杂剂的作用. 图 7(c) 为 Mn 最邻近 O 与 Mn 次邻近 O 的分

波态密度, 其中 O' 为 Mn 次邻近 O. 从图 7(c) 中可以看出 Mn 的掺入主要对最邻近的 O 产生影响.

### 3.2.3. Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的光吸收光谱

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常量  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  或复折射率  $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$  来描述, 其中  $\epsilon_1 = n^2 - K^2$ ,  $\epsilon_2 = 2nK$ . 根据直接跃迁概率的定义和克拉默斯-克勒尼希 (Kramers-Kronig) 色散关系可以推导出晶体介电函数虚部、实部、吸收率等, 具体推导过程<sup>[25]</sup>不再赘述. 这里给出与本文有关的结果

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

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{(2\pi)} \frac{|e \cdot M_{cv}(K)|^2}{[E_c(k) - E_v(k)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_c(k) - E_v(k)]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (2)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$\eta = \frac{4\pi K(\omega)}{\lambda_0}, \quad (5)$$

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,  $|e \cdot M_{cv}(K)|$  为动量跃迁矩阵元,  $\eta$  为吸收系数,  $\omega$  为角频率,  $\lambda_0$  为光在真空中的波长.  $E_c(k), E_v(k)$  分别为导带和价带上的本征能级. 以上关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理.

图 8 为通过校正 Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的带隙计算得到的

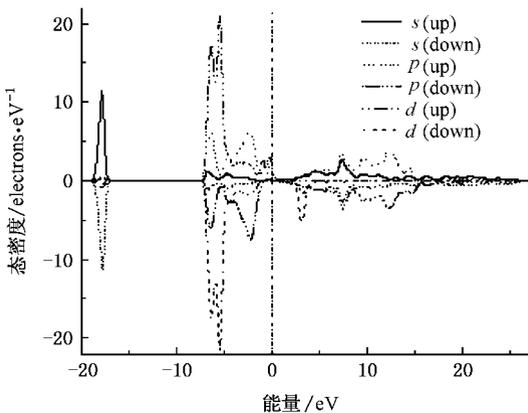


图 6 Mn<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O 分波态密度

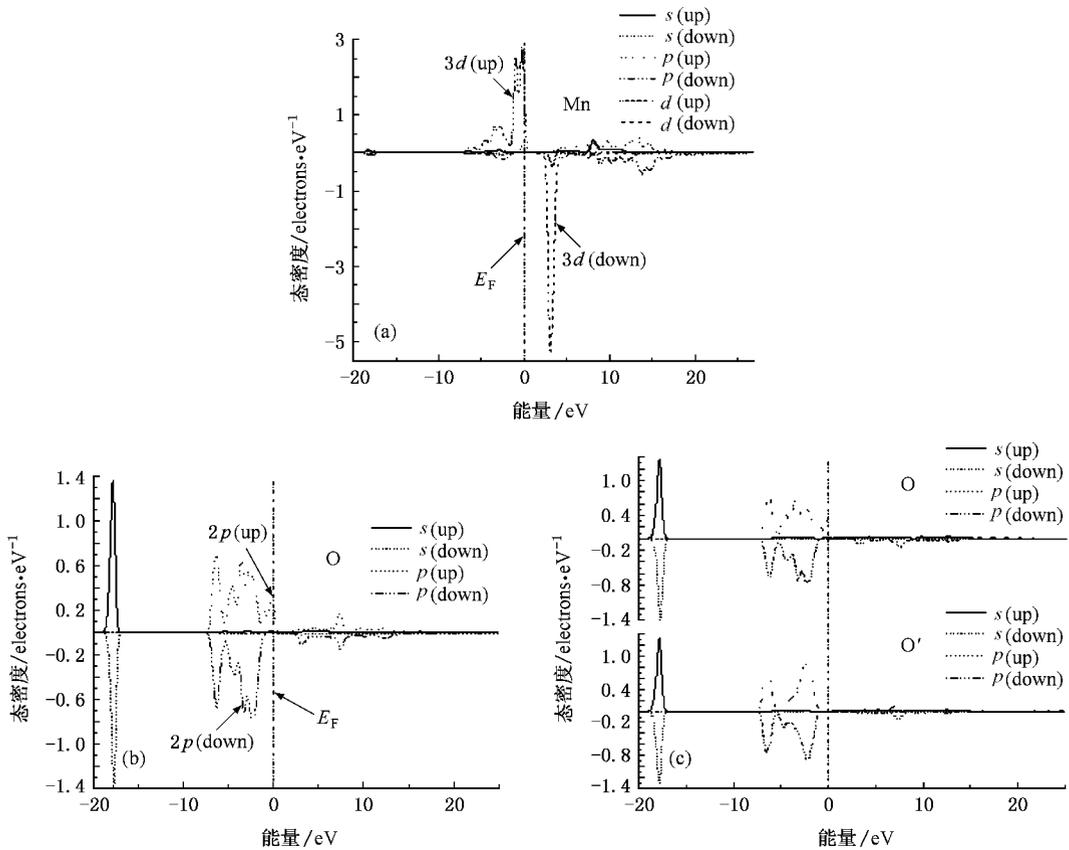


图7 分波态密度 (a) Mn (b) O ;(c) Mn 最邻近 O 与 Mn 次邻近 O'

光吸收谱,可以看出由于 Mn 的掺入,ZnO 对紫外吸收区的光吸收能力增加,与实验相符<sup>[26]</sup>. 这是由电子从 Mn 离子的施主能级到连续带之间的电荷转移跃迁和电子从低能态<sup>6</sup>A<sub>1</sub>跃迁到高能态<sup>4</sup>T<sub>1</sub>所引起的吸收共同作用造成的<sup>[16]</sup>. 还可以看到 Mn 的掺杂使得 ZnO 的吸收谱在长波区处出现吸收峰,这主要是由于 Mn 离子自旋电子的 d-d 跃迁,即从<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S)的基态跃迁至<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G),<sup>4</sup>E(G),<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(G)和<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G)的激发态<sup>[27]</sup>. 由于 Mn 的掺杂使得在价带顶或导带底形成了一些分能级,所以 Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的吸收边变得平缓.

### 3.2.4. 差分电荷密度分布及电荷集居分析

通过差分电荷密度分布图和电子集居数的分析可以了解固体单胞中原子间的成键情况、电荷分布、转移和化学性质. 我们计算了未掺杂和掺杂情况下的差分电荷密度分布和电荷集居分布. 图 9(a)(b)示出 ZnO 与 Mn<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O 的差分电荷密度分布. 由图 9 可见,在未掺杂和掺杂情况下,其原子间的成键性质差异很大,原子间的相互作用也存在不同,体系中电荷发生重新分配. 对未掺杂的 ZnO 而言,锌

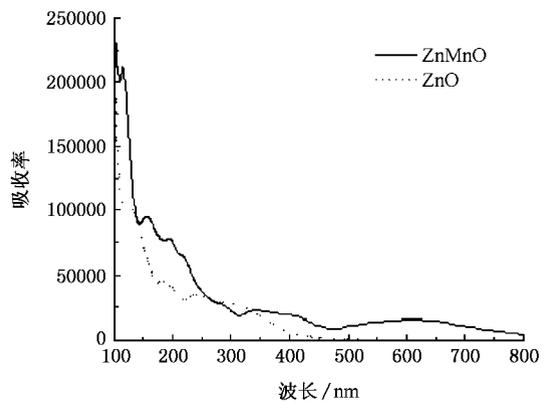


图8 Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 的光吸收谱(x=0, x=0.125)

和氧之间形成包含离子键成分的共价键,原子周围的电子云显示具有方向性的共价键特征. 而对掺杂体系而言,电荷分布发生了很大的变化,图 9(b)中清楚地反映了掺杂原子与其近邻原子之间存在相互作用的电荷分布特征,可以看出掺杂体系电子共有化程度提高,金属性增强. 当 Mn 原子置换 Zn 原子后,Mn 原子与周围原子之间的相互作用加强,Mn 原子与其近邻原子间存在强电荷密度重叠区,且电荷

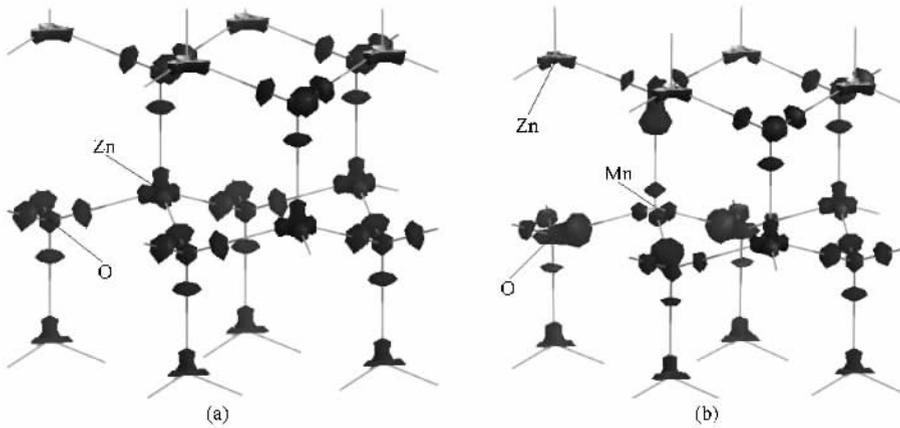


图9 (a) ZnO 差分电荷密度 ; (b)  $Mn_{0.125}Zn_{0.875}O$  差分电荷密度

表3 集居重叠数与键长

	Zn-O (平行于 $c$ 轴)	Zn-O (垂直于 $c$ 轴)	Mn-O (平行于 $c$ 轴)	Mn-O (垂直于 $c$ 轴)	Zn-O (Mn 掺入 后平行 于 $c$ 轴)	Zn-O (Mn 掺入 后垂直 于 $c$ 轴)
集居重叠数	0.23	1.15	0.26	0.39	0.40	0.42
键长/nm	0.1997	0.1993	0.2084	0.2070	0.2002	0.1991

向低能方向移动. 由于 Mn 的电负性很小, O 的电负性很大, Mn 原子与周围的 O 原子形成包含很强离子键成分的共价键, 并且平行于  $c$  轴方向的离子键成分比垂直与  $c$  轴方向的大. 如图 9(b) 所示, 电荷大部分分布在 O 原子的周围. 而 Zn 原子与 O 原子之间键长比未掺杂时有所增加, 沿  $c$  轴方向集居

数增加成键的共价性增强, 与  $c$  轴垂直方向集居数减小成键的共价性减弱, 这与我们前面的讨论一致.

## 4. 结 论

本文采用了密度泛函理论 GGA 的超软赝势带计算方法, 研究了纤锌矿 ZnO 及 Mn 掺杂 ZnO 的电子结构. 理论计算表明, 在 Mn 取代 Zn 的掺杂情况下,  $Mn_xZn_{1-x}O$  的晶格常数、禁带宽度和对紫外吸收区的光吸收能力都随着 Mn 浓度的增大而逐渐增加. 禁带宽度的增大主要是由于过渡金属离子的局域自旋态与  $sp$  带之间的自旋交换相互作用而产生的.

[1] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, Lu H J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176  
 [2] Bar M, Reichardt J, Grimm A, Kötschau I, Lauer mann I, Rahne K, Sokoll S, Lux S M C, Fischer C H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 5370221  
 [3] Hyun J K, Ho N L, Jae C P 2002 *J. Curr. Appl. Phys.* **2** 451  
 [4] Huo H B, Fan Z X 1998 *J. Acta Opt. Sin.* **18** 1676 (in Chinese)  
 [贺洪波、范正修 1998 光学学报 **18** 1676]  
 [5] Rui J H, Jiand D S, Hong B H 2005 *J. Chin. Opt. Lett.* **3** 428  
 [6] Peng X P, Yang Y H, Song C A 2004 *J. Acta Opt. Sin.* **24** 1459 (in Chinese) [朋兴平、杨映虎、宋长安 2004 光学学报 **24** 1459]  
 [7] Zhou X, Wang S Q, Lian G J, Xiong G C 2006 *Chin. Phys.* **15** 199  
 [8] Wang Z J, Song L J, Li S C, Lu Y M, Tian Y X, Liu J Y, Wang L Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 2710  
 [9] Oh H J, Jeong Y, Suh S J 2003 *J. Phys. Chem. Solid* **64** 2219

[10] Takahashi H, Fujimoto K, Konno H 1984 *J. Electrochem Soc.* **131** 1856  
 [11] Wilhelmsen W, Hurlen T 1987 *J. Electrochim Act.* **32** 85  
 [12] Shikanai M, Sakairi M, Takahashi H 1997 *J. Electrochem Soc.* **144** 2756  
 [13] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407  
 [14] Zou L, Wang L, Huang J Y, Zhao B H, Ye Z Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 935 (in Chinese) [邹璐、汪雷、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 **52** 935]  
 [15] 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]  
 [16] Sharma P, Gupta A, Owens F J, Inoue A, Rao K V 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **282** 115  
 [17] Savchuk A I, Gorley P N, Khomyak V V, Ulyanytsky K S, Bilichuk S V, Perrone A, Nikitin P I 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **109** 196

- [ 18 ] Ouyang C Y , Xiong Z H , Ouyang Q Z , Liu G D , Ye Z Q , Lei M S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1585
- [ 19 ] Yao Z G , Zhang X Q , Shang H K , Teng X Y , Wang Y S , Huang S H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1205
- [ 20 ] Keiji W , Masatoshi S , Hideaki T 1999 *J Electroanal Chem.* **473** 250
- [ 21 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 22 ] Harish K Y , Sreenivas K , Vinay G 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 83507
- [ 23 ] Tiwari A , Jin C , Kvit A , Kumar D , Muth J F , Narayan J 2002 *Solid State Commun.* **121** 371
- [ 24 ] Osuch K , Lombardi E B , Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 75202
- [ 25 ] Sheng X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) [ 沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(第2版)(北京 科学出版社) ]
- [ 26 ] Zhao Y Z , Chen C L , Gao G M , Yang X G , Yuan X , Song Z M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6 ( in Chinese ) [ 赵跃智、陈长乐、高国棉、杨晓光、袁 孝、宋宙模 2006 物理学报 **55** 6 ]
- [ 27 ] Kwang J K , Young R P 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2

## First principles study of optical properties of wurtzite ZnO with Mn-doping<sup>\*</sup>

Chen Kun<sup>†</sup> Fan Guang-Han<sup>‡</sup> Zhang Yong

( Institute of Optoelectronic Material and Technology , South China Normal University , Guangzhou 501631 , China )

( Received 4 January 2007 ; revised manuscript received 13 April 2007 )

### Abstract

The electronic structures of pure and Mn-doped wurtzite ZnO have been calculated by first-principles ultra-soft pseudopotential approach of the plane wave based upon the density functional theory , and the structure change , bandstructure , density of state and the difference charge density were studied. The calculated results were revealed that Mn-doping changed the band gap of the films , which increased with the increase of the Mn content. Moreover , the absorbance in strong UV absorption band of ZnO increased too.

**Keywords** : density functional theory , first-principles , pseudopotential methods , Mn-doped wurtzite ZnO

**PACC** : 7115A , 7115M , 7115H , 7865K

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50602018 ) , the National Natural Science Foundation of Guangdong Province , China ( Grant No. 06025083 ) , the Research Project of Science and Technology of Guangzhou , Guangdong Province , China ( Grant No. 2006A10802001 ) , the Key Research Project of Science and Technology of Guangzhou , Guangdong Province , China ( Grant No. 2005Z1-D0071 ) .

<sup>†</sup> E-mail : chk0521@163.com

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail : gfan@sncu.edu.cn