

Mn 高掺杂浓度对 ZnO 禁带宽度和吸收光谱影响的第一性原理研究*

侯清玉^{1)†} 董红英^{2)†} 迎春¹⁾ 马文³⁾

1) (内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2) (内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

3) (内蒙古工业大学材料学院, 呼和浩特 010051)

(2012 年 5 月 13 日收到; 2012 年 9 月 7 日收到修改稿)

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了未掺杂与不同浓度的 Mn 原子取代 Zn 原子的三种 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 超胞模型, 分别对模型进行了几何结构优化、态密度分布、能带分布和吸收光谱的计算. 结果表明: 电子非自旋极化处理的条件下, Mn 掺杂浓度越小, ZnO 形成能越小, 掺杂越容易, 晶体结构越稳定; Mn 的掺入使得 ZnO 体系的杂质能带和导带发生简并化, 并且导带底和价带底同时向低能方向移动, 掺杂后的导带比价带下降得少导致禁带宽度变宽, ZnO 吸收光谱明显出现蓝移现象, 计算结果和实验结果相一致. 同时, 电子自旋极化处理的条件下, 体系有磁性, 吸收光谱发生红移现象. 计算结果与相关实验结果相符合.

关键词: Mn 高掺杂 ZnO, 电子结构, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Dx 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.62.037101

1 引言

氧化锌 (ZnO) 作为直接禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 具有很好的化学稳定性, 在光电材料方面一直受到国内外学术界的广泛关注^[1-5].

目前, 在实验上 Mn 掺杂对 ZnO 薄膜吸收光谱的影响进行了广泛的研究, Mera 等^[6] 实验研究 ZnO 中掺杂 Mn 原子摩尔分数在 10% 和氧空位以及电子自旋极化处理的条件下吸收光谱的影响. 结果表明, Mn 掺杂和氧空位后吸收光谱蓝移现象. Cheng 和 Chien^[7] 实验研究掺杂 Mn 原子摩尔分数在 7% 和电子自旋极化处理的条件下, 对 ZnO 吸收光谱的影响. 结果表明, ZnO 的禁带宽度变宽, 吸收光谱有蓝移现象. Yan 等^[8] 实验研究六边纤锌矿结构 ZnO 薄膜中分别掺杂 Mn 和 Ni 原子分数在 10% 和电子非自旋极化处理的条件下吸收光谱的

影响. 结果表明, 掺杂后 ZnO 的禁带宽度均变宽, 吸收光谱均有蓝移现象. Shinde 等^[9] 实验研究掺杂 Mn 原子摩尔分数在 5% 和电子自旋极化处理的条件下, 对 ZnO 吸收光谱的影响. 结果表明, ZnO 的禁带宽度变窄, 吸收光谱有红移现象. 在理论计算上用第一性原理研究 Mn 掺杂对 ZnO 材料的影响也进行了广泛的报道, Yun 等^[10] 用第一性原理研究不同金属 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd 和 Ag) 分别掺杂对 ZnO 磁性的影响. 结果表明, ZnO 中掺杂 Mn 原子后磁矩最大, 能达到 4.93 μ_B . Mounkachi 等^[11] 用第一性原理研究共掺 Mn 和 N 对 ZnO 磁性的影响, 结果表明, 当掺杂 Mn 和 N 的摩尔分数分别为 20% 和 90% 时, 发现有强铁磁性的现象. Wang 和 Jena^[12] 用第一性原理研究掺 Mn 对 ZnO 表面磁性的影响. 结果表明, 掺杂后沿 (11 $\bar{2}$ 0) 表面 ZnO 有反铁磁性现象. 尽管 Mn 掺杂对 ZnO 材料物性的影响在国内外有一定的研究进展. 但是上述文献报道中发现, Mn 掺杂的条件下, 对 ZnO 吸收光谱的实验

* 国家自然科学基金 (批准号: 51062012)、教育部“春晖计划”和内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010MS0801, 2010BS0604) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: by0501119@126.com; donghongying@imut.edu.cn

结果文献 [7] 与文献 [9] 相矛盾. 陈琨等 [13] 用第一性原理研究掺 Mn 对 ZnO 电子自旋极化处理的条件下, 对 ZnO 吸收光谱的影响, 结果与文献 [9] 实验报道的吸收光谱红移相符合, 但是与文献 [7] 的实验结果不符合, 迄今尚无确切的解释. 由于晶体有周期性, 本文用与文献 [7—9] 相近的掺杂 Mn 原子浓度范围内, 限定电子为非自旋极化处理的条件下, 对 ZnO 禁带宽度和吸收光谱用第一性原理进行了探究, 得出了与文献 [8] 报道的实验结果相符合的有意义的计算结果. 同时, 为了验证电子为自旋极化处理的条件下掺杂 Mn 原子对 ZnO 是否有磁性的影响, 用第一性原理进行了探究. 计算结果与实验结果 Ti 掺入 ZnO 的性质相似 [14], 对上述存在的问题进行了合理解释.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

计算所用的理想模型是 ZnO 六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 $C6v-4$. 计算分别采用纯 ZnO 单胞模型, 一个 Mn 原子替换一个 Zn 原子的 $Zn_{0.9583}Mn_{0.0417}O$ ($3 \times 2 \times 2$) 超胞模型, 一个 Mn 原子替换一个 Zn 原子的 $Zn_{0.9375}Mn_{0.0625}O$ ($2 \times 2 \times 2$) 超胞模型, 一个 Mn 原子替换一个 Zn 原子的 $Zn_{0.875}Mn_{0.125}O$ ($2 \times 2 \times 1$) 超胞模型. 本文对纤锌矿结构合金进行了电子结构和吸收光谱的第一性原理研究. 因为建模是替代位掺杂, 所以对纤锌矿结构没有相变的影响.

2.2 计算方法

本文采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 框架下的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 平面波赝势方法 [15], 采用 CASTEP(MS5.0) 软件包, 交换 - 相关能用非局域 RPBE 泛函描述. 所选赝势为超软赝势 (ultra-soft pseudopotentials, USP). 用于构建赝势的电子组态分别为 $Zn3d^{10}4s^2$, $Mn3d^54s^2$, $O2s^22p^4$. 计算在不固定任何参数下的几何优化, 并且把能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为 1.0×10^{-5} eV/atom; 作用在每个原子上的力不大于 0.3 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa, 公差偏移为 0.0001 nm; 掺杂量为 $x = 0, 0.0417, 0.0625, 0.125$ 的 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 超胞模型; 对应的原子分数分别为 0%, 2.08 at%,

3.125 at% 和 6.25 at%; 摩尔分数分别为 0 mol%, 4.17 mol%, 6.25 mol% 和 12.5 mol%. 对应的布里渊区 k 点的选取分别为 $9 \times 9 \times 5, 3 \times 4 \times 2, 4 \times 4 \times 2$ 和 $4 \times 4 \times 5$. 计算设置为电子为非自旋极化处理; 为了验证掺杂后体系是否有磁性, 对 $Zn_{0.875}Mn_{0.125}O$ 超胞进行了电子为自旋极化处理. 能量截断半径均设为 340 eV. 首先对各种 ZnO 掺杂模型进行了几何优化, 在此基础上对态密度分布、能带分布和吸收光谱进行了计算.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构和稳定性及形成能分析

几何结构优化后对未掺杂 ZnO 的 Zn 与 Zn 之间; O 与 O 之间的同种原子净电荷量进行了比较, 发现 Zn 均为 0.82 e, O 均为 -0.82 e. 结果表明, 同种原子净电荷量相同, 同种原子之间是等价的.

几何结构优化后折合的晶胞参数和总能量见表 1, 可以看出 Mn^{2+} 的掺入对 ZnO 晶胞体积略微变大. 这时由于 Mn 离子半径 0.080 nm 要比 Zn 离子半径 0.074 nm 大, 当离子半径大的 Mn 取代离子半径小的 Zn 时, 根据量子化学理论知道, 随着 Mn 的掺入 ZnO 晶体体积应该增大. 从表 1 中看出, 掺杂浓度越大, 沿 c 的方向 ZnO 晶体常数越大. 同时, 掺杂后系统能量升高, 根据量子力学的能量最小作用原理知道, 系统稳定性下降. 并且, 掺杂量越大, 系统能量进一步升高, 稳定性进一步下降.

杂质形成能是用来分析原子掺杂难易程度的物理量, 电子为非自旋极化处理的条件下, 对未掺杂和 Mn 掺杂都采用相同体系的超胞模型, 杂质形成能 E_f 的表达式 [16] 为

$$E_f = E_{ZnO:Mn} - E_{ZnO} - E_{Mn} + E_{Zn} \quad (1)$$

其中, $E_{ZnO:Mn}$ 和 E_{ZnO} 分别为掺杂前后 ZnO 的总能量, E_{Mn} 和 E_{Zn} 分别为单个 Mn 原子和 Zn 原子的能量. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.0417, 0.0625$) 超胞的形成能如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 掺杂浓度越高, 形成能越大, 掺杂越难, 但是差别不是很大.

3.2 布局值与键长分析

为了分析 Mn 掺杂后 ZnO 的掺杂机理, 计算了电子为非自旋极化处理的条件下掺杂后 ZnO 的布

表 1 结构优化后 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.0417$ 和 0.0625) 合金的折合晶胞参数和总能量

合金	ZnO	$\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$	$\text{Zn}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{O}$
$a, b, c/\text{nm}$	$a = b = 0.3298, c = 0.5318$	$a = b = 0.3323, c = 0.5365$	$a = b = 0.3325, c = 0.5370$
V/nm^3	0.05000	0.05133	0.05137
E/eV	-4311	-4208	-4164
E_f/eV	—	3.72	3.88

居值和键长, 如表 2 所示. 从表 2 可以看出, Mn 掺杂后, 随着掺杂浓度的增加 ZnO 的键长在平行和垂直 c 轴方向明显变长, 对应的布局值沿平行于 c 方向没有变化, 而垂直于 c 方向增大, 这是由于 Mn 是多价元素 (+2, +3, +4, +5, +6 和 +7). Mn 的掺杂浓度越大, 使得 Mn 离子的多余正电荷越大, 使其多余正电荷之间相互排斥作用越大, 因此, 掺杂 ZnO 中 Mn—O 键长变长. 结果表明, 掺杂浓度越高 ZnO 的 Mn—O 键长沿垂直于 c 方向越变长, 而且垂直于 c 方向共价键增强.

表 2 掺杂后 ZnO 的布局值与键长

	键	布局值	键长/nm
$\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$	Mn—O*	0.42	0.1938
	Mn—O**	0.44	0.1940
$\text{Zn}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{O}$	Mn—O*	0.42	0.1945
	Mn—O**	0.45	0.1950

* 表示平行于 c 方向; ** 为垂直于 c 方向.

3.3 未掺杂 ZnO 带隙分析

计算得出未掺杂 ZnO 单胞的能带分布如图 1 所示. 从图 1 中发现未掺杂 ZnO 单胞的费米能级在价带顶附近 (图中费米能作为能量零点, 以下类同), 根据图 1 知, 未掺杂 ZnO 单胞的最小带隙约为 0.73 eV, 计算结果与文献 [17, 18] 报道的结果相符合, 而小于实验测量值 3.37 eV. 这是由于过高估算 Zn-3d 态, 使其价带上移过多造成的结果, 这是 GGA 近似带来的影响 [19]. 但是, 由于本文研究的是相同物理量之间的相对值进行比较分析, 所以, 计算带来的相对误差不影响结果的讨论.

3.4 掺杂量分析

半导体物理中指出: “当杂质浓度数量级小于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是低掺杂; 当杂质浓度的数量

级大于或等于 10^{18} cm^{-3} 时被认为是高掺杂的半导体”. 那么, 对 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$ 超胞几何优化后发现, 三者的体浓度分别约为 $1.62 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $2.43 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 证明均为高掺杂. 从后面研究能带分布和态密度分布中也很容易发现费米能级都不同程度地进入了导带, 进一步验证均为高掺杂简并化半导体的结论.

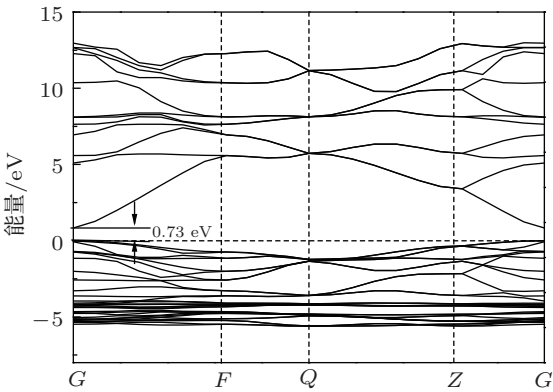


图 1 未掺杂 ZnO 单胞的能带分布图

3.5 最小间隙带分析

电子为非自旋极化处理的条件下, 计算得出 $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$ 超胞的能带分布如图 2(a), (b) 和 (c) 所示. 从图 1 和图 2(a), (b) 和 (c) 得出未掺杂单胞, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$ 超胞的最小禁带宽度分别约为 0.73, 0.84, 0.89 和 0.94 eV.

为了观察方便, 取横轴为 Mn 原子掺杂量的变化, 用 x 表示; 纵轴为最小禁带宽度的变化, 用 E_g 表示. 根据已知数据做图, 结果如图 3 所示. 从图 3 中很容易看出, 随 Mn 掺杂浓度越大, ZnO 的最小禁带宽度越变宽. 计算结果与文献 [8] 的实验结果

相符合. 为了说明原因, 很有必要从重整化理论和分波态密度的角度分别讨论, 高掺杂 Mn 原子浓度越大, ZnO 禁带宽度越变宽的机理.

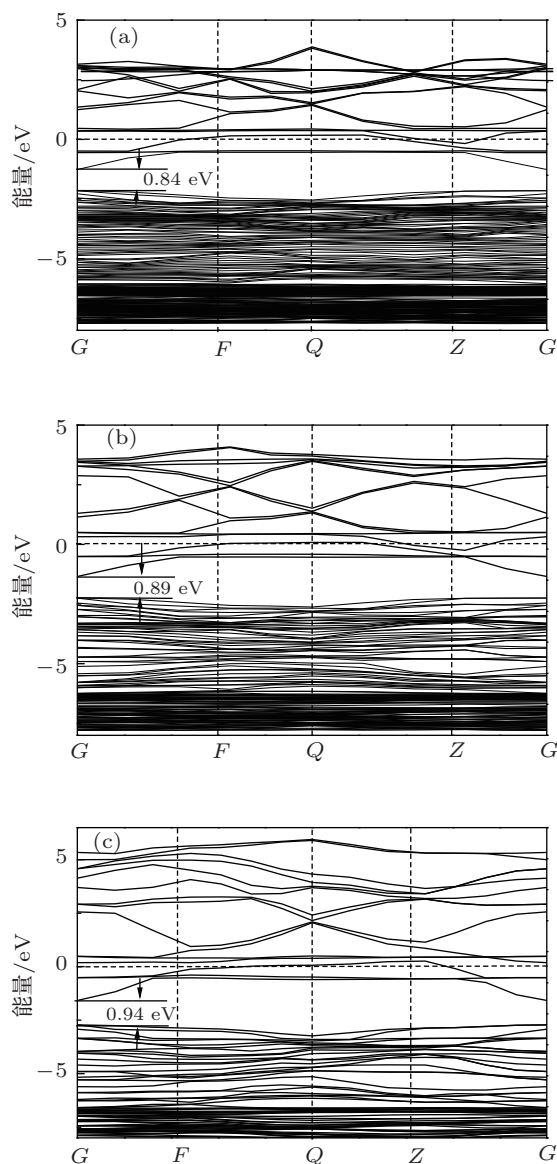


图2 掺杂后超胞能带分布图 (a) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$; (b) $\text{Zn}_{0.9375}\text{Mn}_{0.0625}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$

3.5.1 理论分析

根据重整化理论分析知道, Lu 等^[20]认为掺杂后简并化半导体的最小禁带宽度由 (2) 式决定

$$E_g = E_{go} + E^{BM} - E^{BGN}, \quad (2)$$

式中 E_g 和 E_{go} 分别为掺杂后和未掺杂体系的最小禁带宽度, E^{BM} 为由 Burstein-Moss (B-M) 效应而引起的禁带宽度蓝移, E^{BGN} 为由于禁带宽度的重整化多体效应引起的禁带宽度红移^[21,22]. 本文计算

结果表明, 掺杂后重整化多体效应引起 E^{BGN} 的值大于由 B-M 效应引起 E^{BM} 的值, 导致禁带宽度变宽, 并且掺杂浓度越大, 禁带宽度越变宽. 这与文献 [8] 报道的实验结果相符合.

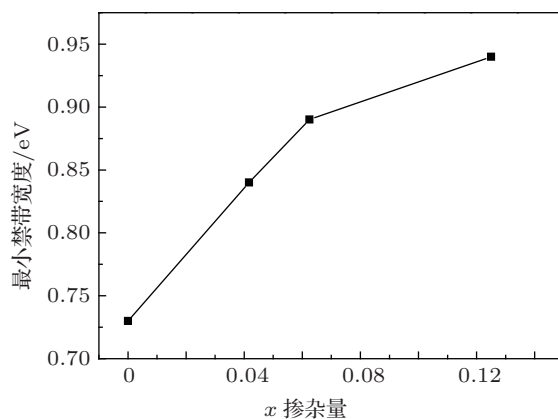


图3 Mn 掺杂量与掺杂前后 ZnO 的最小禁带宽度分布图

3.5.2 分波态密度分析

电子为非自旋极化处理的条件下, 计算得出未掺杂 ZnO 单胞的分波态密度如图 4(a) 所示. 从图中很容易看出, Zn-4s 轨道电子与 O-2p 轨道电子相互作用形成类 s 的反键和类 p 的成键, 形成禁带. 掺入 Mn 以后, $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$ 超胞的分波态密度分布如图 4(b) 和 4(c) 所示. 从图 4(b) 和 4(c) 的导带低中很容易看出, Mn-3d 轨道电子具有比 Zn-4s 轨道电子更低的能量, 由于高掺杂后能带分布图 2(a), 2(b) 以及态密度分布图 4(b), 4(c) 有机结合, 发现产生了乌尔巴赫 (Urbach) 带尾效应, Mn-3d 轨道控制导带低, Mn-3d 轨道更向低能方向移动, 从而导致了导带的下降. 并且, 费米能级都不同程度地进入了导带, 这与高掺杂分析结果相符合.

价带的下降, 由于 d-d 的轨道相互作用使价带向低能方向移动, p-d 的轨道相互作用使价带向高能方向移动. 从图 4(b) 和图 4(c) 的分波态密度进行类比发现, 高掺杂 Mn 原子浓度越大, Zn-3d 态电子越增加, d-d 相互作用越强于 p-d 相互作用. 因此, 高掺杂 Mn 原子浓度越大, 导致价带下移越明显.

综上所述, 高掺杂 Mn 原子后 ZnO 导带下降比价带下降得少, 所以禁带宽度变宽, 并且, 高掺杂 Mn 原子浓度越大, 导带下降比价带下降得越少, 所以, ZnO 禁带宽度越变宽. 这与上述重整化理论分析结果相一致.

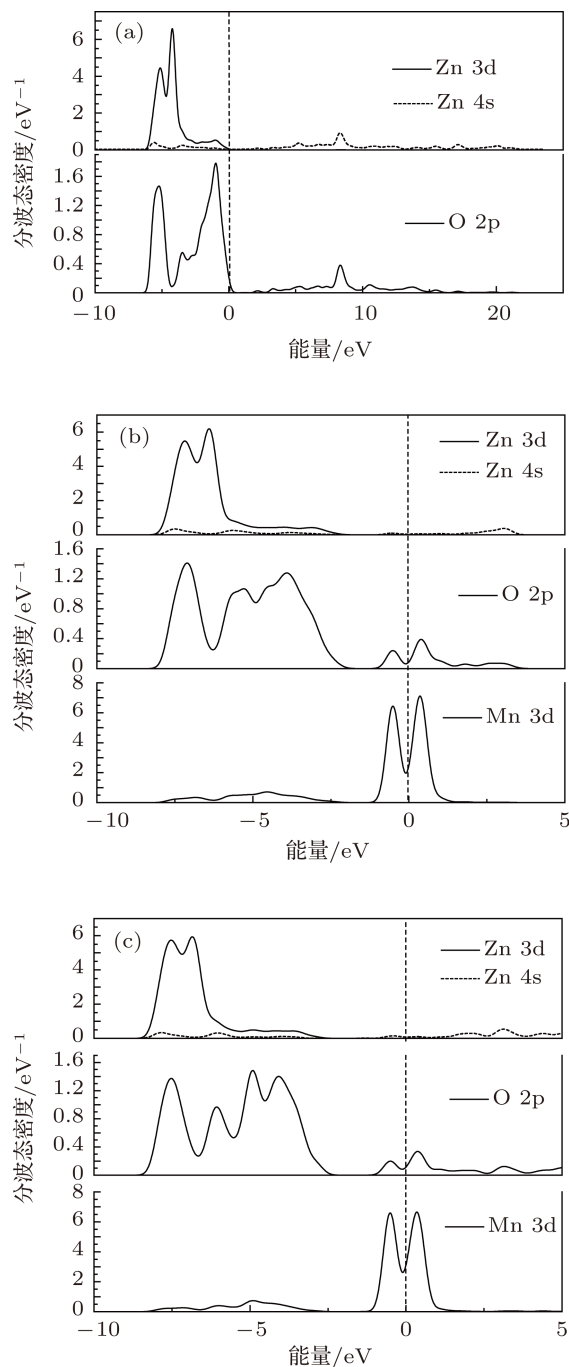


图4 未掺杂单胞和掺杂后超胞的分波态密度分布图
(a) ZnO; (b) $\text{Zn}_{0.9583}\text{Mn}_{0.0417}\text{O}$; (c) $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$

3.6 Mn 掺杂后电子自旋对 ZnO 磁性的分析

在电子自旋的条件下, 计算得出 $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$ 超胞的总能带分布如图 5(a), (b) 所示, 分波态密度分布如图 6 所示. 从图 5(a) 可以看出, 费米能级与 spin-up 的能带相交; 从图 5(b) 可以看出, 费米能级处于自旋向上的能隙之中. 计算结果表明, 体系具有明显的自旋极化现象, 而且发生了

半导体-金属性转变. 从图 6 可以看出, 由于 Mn 掺杂后的局域自旋 3d 态与 sp 带之间的自旋交换相互作用, 使其 Mn3d 态与 O2p 态有强烈的杂化作用, Mn3d 态在费米能级附近有很强的局域性. 导带主要是由 Mn3d 态和 Zn4s 态形成. 由于 Mn 的掺入使费米能级进入导带, 体系呈现出金属性, 进一步验证 Mn 掺入后, ZnO 有磁性的结果. 这与实验结果 Ti 掺入 ZnO 的性质相似^[14]. 与文献 [10] 的计算结果相符合.

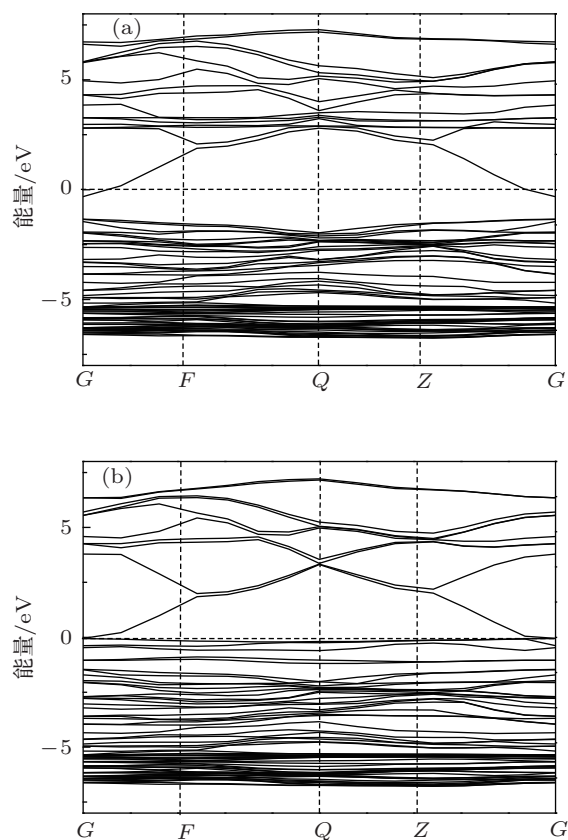


图5 $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$ 超胞的总能带分布 (a) 自旋向下; (b) 自旋向上

3.7 Mn 掺杂前后电子非自旋对 ZnO 的吸收光谱分析

电子为非自旋极化处理的条件下, 用剪刀算符对掺杂后 ZnO 超胞吸收光谱的计算结果进行了修正, 剪刀算符设置为 2.64 eV^[23]. 计算得出 ZnO 掺杂前后的吸收光谱如图 7 所示, 对掺杂前后 ZnO 吸收光谱进行比较可知, 掺杂后 ZnO 超胞吸收光谱出现明显的蓝移现象. 这与文献 [8, 24] 报道的实验结果相符合. 计算表明, 高掺杂 Mn 原子浓度和电子非自旋极化处理的条件下, ZnO 的禁带宽度变宽和吸

收光谱蓝移的结果.

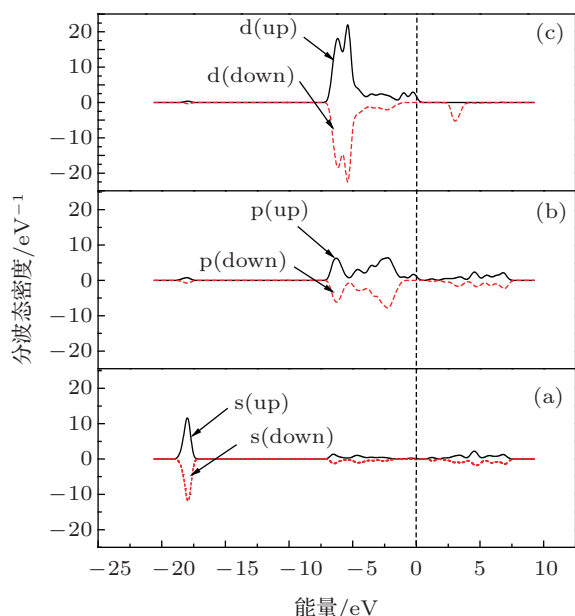


图6 $\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{O}$ 超胞的分波态密度分布 (a) 电子上下自旋 s 态; (b) 电子上下自旋 p 态; (c) 电子上下自旋 d 态

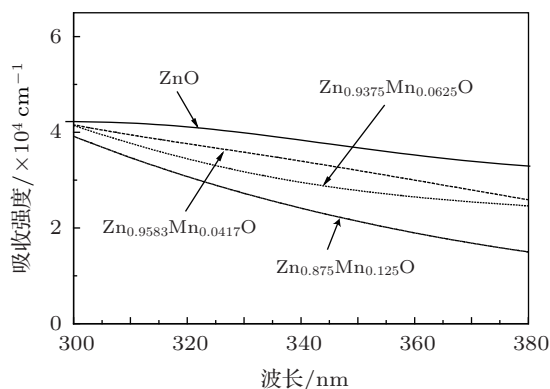


图7 电子非自旋的条件下, 掺杂前后 ZnO 的吸收光谱分布图

3.8 Mn 掺杂前后电子自旋对 ZnO 的吸收光谱分析

电子自旋极化处理的条件下, 计算得出 ZnO 掺杂前后的吸收光谱如图 8 所示. 高掺杂 Mn 原子后与掺杂前相比, ZnO 的吸收光谱在紫外光区的光吸收能力增强, 与实验结果相符合 [25]. 这是由于 Mn 离子的施主杂质能级到连续带之间的电荷转移

跃迁以及从基态 ${}^6\text{A}_1$ 跃迁到激发态 ${}^4\text{T}_1$ 所引起的结果 [26]. 还可以看到高掺杂 Mn 原子后 ZnO 的吸收光谱在长波区出现吸收峰, 这是由于 Mn 离子自旋电子的 d-d 态跃迁的结果 [27]. 高掺杂 Mn 原子后 ZnO 发生红移现象, 计算结果与实验结果相符合 [28]. 那么, 文献 [7] 在室温和电子自旋极化处理的条件下, 出现蓝移现象, 与文献 [9, 28] 的实验结果相悖. 我们认为可能由于实验条件的限制, 虽然在室温和电子自旋极化处理的条件下, 但是, 掺杂后电子自旋的影响可能失效. 所以, 掺杂 Mn 原子后体系没有发生有磁性, 解释为低掺杂的原因不可靠. 由于文献 [9, 28] 中由此掺杂浓度值的影响, 而且结果不同.

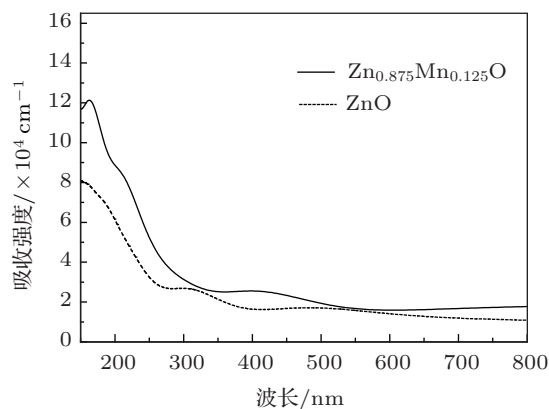


图8 电子自旋的条件下, Mn 掺杂前后 ZnO 的吸收光谱分布图

4 结论

本文用第一性原理研究高掺杂 Mn 原子浓度以及电子态非自旋极化处理后对 ZnO 的禁带宽度和吸收光谱的影响. 结果表明, Mn 掺杂浓度越小, 形成能越小, 掺杂越容易, 稳定性越强. 并且, Mn 掺杂浓度越小, 沿 c 的方向晶格常数越小. Mn 的掺入使得 ZnO 体系的杂质能带和导带发生简并化, 并且导带底和价带顶同时向低能方向移动, 掺杂后的导带比价带下降得少, 导致禁带宽度变宽, 吸收光谱明显发生蓝移现象. 计算结果与实验结果相一致 [8, 24]. 同时用第一性原理进一步研究高掺杂 Mn 原子浓度以及电子自旋极化处理后对 ZnO 的磁性和吸收光谱的影响. 结果表明, 体系有磁性, 吸收光谱发生红移现象. 计算结果与相关实验结果相符合 [9, 14, 28].

- [1] Yu A, Qian J S, Pan H, Cui Y M, Xu M G, Tu L, Chai Q L, Zhou X F 2011 *Sensor Actuat. B* **158** 9
- [2] Razali R, Zak A K, Majid W H A, Darroudi M 2011 *Ceram Int.* **37** 3657
- [3] Vinodkumar R, Lethy K J, Beena D, Detty A P, Navas I, Nayar U V, Pillai V P M, Ganesan V, Reddy V R 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 68
- [4] Karamdel J, Dee C F, Majlis B Y 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6164
- [5] Ye N, Chen C C 2012 *Opt. Mater.* **34** 753
- [6] Mera J, Doria J, Co'rdoba C, Paredes O, Go'mez A, Paucar C, Fuchs D, Mora'n O 2010 *Physica B* **405** 3463
- [7] Cheng X M, Chien C L 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7876
- [8] Yan X L, Hu D, Li H S, Li L X, Chong X Y, Wang Y D 2011 *Physica B* **406** 3956
- [9] Shinde V R, Gujar T P, Lokhande C D, Mane R S, Han S H 2006 *Mater. Chem. Phys.* **96** 326
- [10] Yun S Y, Cha G B, Kwon Y, Cho S, Hong S C 2004 *J. Magn. Mater.* **272–276** 1563
- [11] Mounkachi O, Benyoussef A, Kenz A E, Saidi E H, Hlil E K 2008 *J. Magn. Mater.* **320** 2760
- [12] Wang Q, Jena P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4170
- [13] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇 2009 物理学报 **57** 1054]
- [14] Osuch K, Lombardi E B, Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 75202
- [15] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [16] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [17] Deng S H, Duan M Y, Xu M, He L 2011 *Physica B* **406** 2314
- [18] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J 2006 *J. Phys. Rev. B* **73** 245212
- [19] Robertson J, Xiong K, Clark S J 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 2054
- [20] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhang Y Z, Zhu L P, He H P, Zhao B H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083705
- [21] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262107
- [22] Gu X Q, Zhu L P, Ye Z Z, Ma Q B, He H P, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 343
- [23] Hossain F M, Sheppard L, Nowotny J, Murch G E 2008 *J. Phys. Chem. Sol.* **69** 182
- [24] Xu H Y, Liu Y C, Xu C S, Liu Y X, Shao C L, Mu R 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 074707
- [25] 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, 高国棉, 杨晓光, 袁孝, 宋宙模 2006 物理学报 **55** 3132]
- [26] Sharma P, Gupta A, Owens F J, Inoue A, Rao K V 2004 *J. Magn. Mater.* **282** 115
- [27] Kwang J K, Young R P 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2
- [28] Kim K J, Park Y R 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 867

First-principles study on the effect of high Mn doped on the band gap and absorption spectrum of ZnO*

Hou Qing-Yu^{1)†} Dong Hong-Ying²⁾ Ying Chun¹⁾ Ma Wen³⁾

1) (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (Schooe of Chemistry Engineering, Hohhot 010051, China)

3) (Material Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(Received 13 May 2012; revised manuscript received 7 September 2012)

Abstract

According to the density functional theory, using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method, we set three different concentration Mn doped ZnO models, and perform the geomertry optimizations for the three modes. The total density of states, the band structures and the optical absorption are also calculated. The results show that in the case of non-spin state, the smaller the doping concentration of Mn is, the smaller the formation energy of ZnO is and the easier the Mn doping is, thus the stabler the crystal struetuer is; the Mn doping leads to the degenerations of the impurity energy band and the conduction band, and also to the optical absorption blue-shift. These calculation results accord with the experimental results. Moreover, the magnetism exists in the system under the situation of spin polarization, the absorption spectrum has a red-shift, which is consistent with the experimental result.

Keywords: Mn high doped ZnO, electronic structure, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Dx, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.62.037101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51062012), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant Nos. 2010MS0801, 2010BS0604), and the Natural Inner Mongolia Autonomous Region of College of Science and Technology Research Project China (Grant No. NJ10073)

† Corresponding author. E-mail: by0501119@126.com; donghongying@imut.edu.cn