

# Al 和 N 共掺对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 光学性质的影响\*

刘 强<sup>1)2)</sup> 程新路<sup>1)†</sup> 李德华<sup>3)</sup> 杨则金<sup>1)</sup>

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (重庆理工大学光电信息学院, 重庆 400054)

3) (四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610066)

(2009 年 9 月 11 日收到; 2010 年 5 月 16 日收到修改稿)

基于密度泛函理论第一性原理方法计算了 Al 和 N 共掺对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  在紫外光波段和可见光波段光学性质的影响. 计算结果表明: 光学性质变化主要发生在低能区, 在高能区光学性质基本保持不变. 介电函数虚部、吸收光谱和消光系数计算表明, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的光学吸收边产生红移, 对部分紫外光和可见光的吸收增强. 介电函数实部和反射光谱计算表明, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的反射峰强度增大, 静态介电常数  $\epsilon_1(0)$  从 2.64 增大为 3.23. 能量损失谱的计算表明, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的等离子体共振频率发生蓝移, 共振频率的振幅增大.

**关键词:** 密度泛函理论, 氧化锌, 光学性质, 共掺杂

**PACC:** 7115M, 7820D, 7840G

## 1. 引 言

ZnO 为宽禁带化合物半导体材料, 具有优良的光电、压电和气敏等特性<sup>[1]</sup>, 目前普遍认为 p 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$  是与 ZnO 一起构建有效异质结的理想三元合金体系<sup>[2]</sup>, ZnO 掺 Mg 后可制备出  $Zn_{1-x}Mg_xO$  化合物. 由于 p 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$  在光电技术方面的广泛应用, 因此  $Zn_{1-x}Mg_xO$  材料的 p 型转变、电子结构以及光学性质等已成为当前研究的重点<sup>[3]</sup>.

近年来, 对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  材料的研究开展较多. 张德恒等<sup>[4]</sup>研究了  $Zn_{1-x}Mg_xO$  带隙变化, Bhattacharya 等<sup>[5]</sup>制备出宽带隙  $Zn_{1-x}Mg_xO$  合金薄膜, Sharma 等<sup>[6]</sup>研究了  $Zn_{1-x}Mg_xO$  合金结构和光学特性, Yang 等<sup>[7]</sup>研究了  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的 p-n 结电特性, 靳锡联等<sup>[8]</sup>研究了不同浓度 Mg 掺杂 ZnO 合金的电子结构, 文献<sup>[9]</sup>研究了 Al 和 N 共掺 p 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的电子结构, 文献<sup>[10—12]</sup>均通过 Al 和 N 共掺  $Zn_{1-x}Mg_xO$  实验制备出了 p 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜.

在  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的研究中, 其光学性能应用占重要地位.  $Zn_{1-x}Mg_xO$  不仅具有比 ZnO 高的发光效率, 而且该材料的发光特性可在一定范围内进行调制,

采用该材料制得的半导体激光器可覆盖从蓝光到紫光的广谱区域. 相应实验研究<sup>[10—12]</sup>表明 Al 和 N 共掺可制备 p 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , 但对 Al 和 N 共掺 p 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的光学性质的第一性原理研究作者尚未见文献报道. 本文根据第一性原理研究了 Al 和 N 共掺  $Zn_{1-x}Mg_xO$  体系的光学性质.

## 2. 计算模型构造及计算方法

### 2.1. 计算模型构造

ZnO 在室温、常压下热稳定相为六方纤锌矿结构, 其空间群为  $P63mc$ , 对称性为  $C_{6v-4}$ , 构建 ZnO 计算模型的晶格参数选用实验值<sup>[13]</sup>. 用一个 Mg 替换 ZnO 晶体  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞(图 1)中一个 Zn 形成  $Zn_{0.875}Mg_{0.125}O$ (图 2), Al 和 N 按照 1:2 的比例分别替换  $Zn_{1-x}Mg_xO$  中 Zn 和 O, 形成 Al 和 N 共掺  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的计算模型(图 3).

### 2.2. 计算方法

本文计算采用的软件是 CASTEP, 选择广义梯度近似 GGA-PBE, GGA-RPBE, GGA-PW91 和局域密度近似 LDA-CA-PZ 四种形式的交换关联泛函对

\* 国家自然科学基金(批准号:10676025)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail:chengxl@scu.edu.cn

ZnO 晶体晶格参数进行优化并与实验值比较. 优化迭代过程中每个原子能量收敛精度为  $1 \times 10^{-6}$  eV, 每个原子上的应力不大于 0.05 eV/nm, 内应力不大于 0.01 GPa, 公差偏移为  $1.0 \times 10^{-2}$  nm, 体系  $K$  点为  $10 \times 10 \times 6$ , 计算交换-关联势的最小化的快速傅里叶变换网格维度设置为  $24 \times 24 \times 40$ , 能量积分在倒易空间中进行, 电子赝势采用超软赝势, 电子波函数取截断能为 600 eV 的平面波基矢展开. 计算所得结果见表 1.

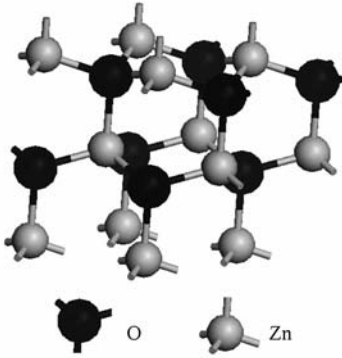


图1 ZnO  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞

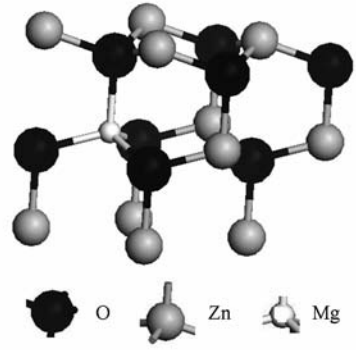


图2  $Zn_{1-x}Mg_xO$  晶胞模型

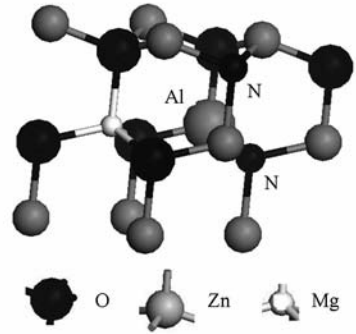


图3 Al 和 N 共掺  $Zn_{1-x}Mg_xO$  晶胞模型

表1 理想的 ZnO 晶体晶格参数优化值及实验值

	LDA-CA-PZ	GGA-PW91	GGA-RPBE	GGA-PBE	文献[7]计算值	文献[13]实验值
$a/\text{nm}$	0.3184	0.3277	0.3312	0.3282	0.3197	0.3250
$c/\text{nm}$	0.5148	0.5291	0.5343	0.5296	0.5154	0.5207
$c/a$	1.617	1.614	1.613	1.614	1.612	1.602
$V/10^{-3}\text{nm}^3$	45.196	49.212	50.763	49.388	45.619	47.263

根据表 1 优化后的参数与实验结果进行综合比较后选用 GGA-PW91 交换关联泛函进行后续计算. 各元素价电子态为 Zn  $3d^{10}4s^2$ , Mg  $2p^63s^2$ , Al  $3s^23p^1$ , O  $2s^22p^4$ , N  $2s^22p^3$ , 计算不考虑自旋极化.

### 3. 计算结果及讨论

本文主要研究  $Zn_{1-x}Mg_xO$  掺杂前后紫外光到可见光波段的光学性质变化是基于以下理由: 在红外到紫外波段的光电磁波的宏观和微观麦克斯韦方程有相同的形式<sup>[14]</sup>, 已有的研究表明在紫外光到可见光波段范围纯 ZnO 光学性质的理论计算值与实验值相符合<sup>[15-17]</sup>.

半导体材料在紫外光到可见光波长的量级范围内可看作连续介质, 在线性响应范围内其宏观光学响应函数通常由光的复介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega)$

$+ i\varepsilon_2(\omega)$  描述<sup>[14]</sup>, 据直接跃迁概率定义和 Kramers-Kronig 色散关系可推导半导体介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$  和虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  及其吸收系数  $I(\omega)$ 、反射系数  $R(\omega)$ 、能量损失  $L(\omega)$  等. 具体推导过程见文献[14], 这里只给出与本文计算有关的公式<sup>[15]</sup>.

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|eM_{\mathbf{cv}}(K)|^2}{[E_{\mathbf{c}}(K) - E_{\mathbf{v}}(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_{\mathbf{c}}(K) - E_{\mathbf{v}}(K)]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{2\pi} |eM_{\mathbf{cv}}(K)|^2 \times \delta[E_{\mathbf{c}}(K) - E_{\mathbf{v}}(K) - \hbar\omega] = 2nk, \quad (2)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2$$

$$= \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (3)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)], \quad (5)$$

其中  $C$  和  $V$  分别表示导带和价带,  $BZ$  为第一布里渊区,  $K$  为倒格矢,  $\hbar$  为普朗克常数,  $\omega$  为角频率,  $E_C(K)$  和  $E_V(K)$  分别为导带和价带上的本征能级,  $n$  和  $k$  分别为反射系数和消光系数,  $|eM_{CV}(K)|^2$  为动量跃迁矩阵元. 为便于阅读特给出该跃迁矩阵元的具体形式<sup>[14]</sup>

$$M_{CV} = \int \Psi_V F \Psi_C^* dr, \quad (6)$$

其中  $\Psi_V$  和  $\Psi_C$  分别为价带和导带的布洛赫函数, 即

$$\Psi_V(r) = U_{VK} \exp[ik_V r], \quad (7)$$

$$\Psi_C(r) = U_{CK} \exp[ik_C r]; \quad (8)$$

$F$  为微扰势函数,

$$F = F_0 \exp[2\pi i(rn_0)/\lambda_0]. \quad (9)$$

由于密度泛函理论不考虑交换-关联势的不连续性, 多粒子体系中激发态电子间关联作用被低估, 计算的带隙通常比实验值小<sup>[18]</sup>. 对  $ZnO$  晶体而言, 则是高估了  $Zn$  的  $3d$  电子能量, 造成  $Zn$   $3d$  与  $O$   $2p$  相互作用增大, 使价带带宽增大, 导致带隙偏低. 但是, 这不影响对晶体电子结构做理论分析.

为方便与实验数据进行比较, 在计算光学性质时用剪刀 (scissors) 算符对带隙进行校正.  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $x = 0.125$ ) 禁带宽度计算值  $E_g = 1.05$  eV, 从实验数据<sup>[10,19,20]</sup> 中拟合出的禁带宽度值  $E_g = 3.50$  eV, 所以剪刀算符的值取  $2.45$  eV. 已有的研究表明基于  $ZnO$  材料的透明导电薄膜沿 (001) 的电磁场极化方向为最稳定的晶体生长方向<sup>[17]</sup>, 因此本文选择 (001) 极化方向分析 Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  光学性质的变化.

### 3.1. Al 和 N 共掺对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 复介电函数的影响

介电函数作为物理过程的微观模型和固体微电子结构的桥梁, 其反映的光谱信息是由半导体材料的能级间电子跃迁所产生<sup>[14]</sup>, 因此  $Zn_{1-x}Mg_xO$  在掺杂后的介电峰值的变化情况可以通过能带结构和态密度来解释.

#### 3.1.1. 介电函数虚部的变化

图 4 所示为掺杂 Al 和 N 前后的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  介电函数虚部  $\varepsilon_2$ , 它决定材料的吸收谱. 由图 4 可知, Al 和 N 共掺后介电函数虚部  $\varepsilon_2$  的变化主要集中在

0—11.21 eV 的低能量区, 其峰位和强度均有变化. 在 11.21—30.02 eV 掺杂前后基本保持一致.

掺杂前  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的介电函数虚部  $\varepsilon_2$  有三个主介电峰, 分别位于 5.28, 9.02 和 11.02 eV 处, 光学吸收边起始于 3.52 eV. Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  介电函数虚部的主介电峰分别位于 2.97, 4.86 和 9.14 eV 处, 其光学吸收边起始于 1.57 eV.

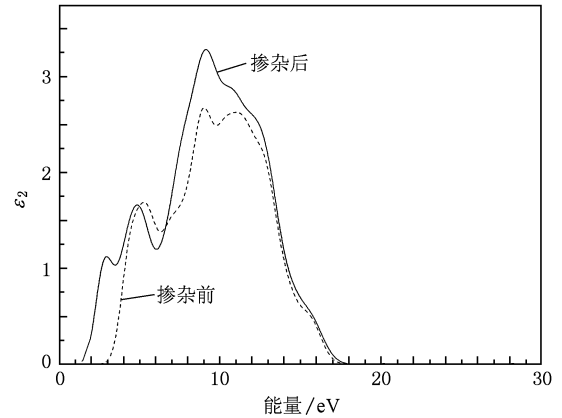
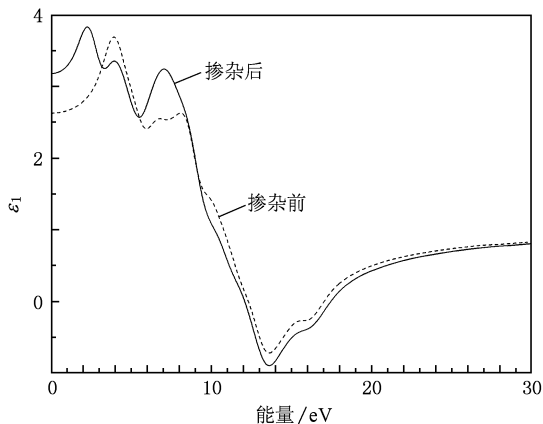


图 4  $Zn_{1-x}Mg_xO$  掺杂前后的介电函数虚部  $\varepsilon_2$

将本文计算得到的介电函数虚部与文献[9]的态密度图相对照可知: 掺杂前  $Zn_{1-x}Mg_xO$  在 5.28 eV 处的峰主要是  $Zn$  的  $3d$  与  $O$  的  $2p$  轨道间电子跃迁的作用, 9.02 eV 处的峰为  $Zn$  的  $3d$  与  $O$  的  $2s$  轨道间电子跃迁的作用, 11.02 eV 处的峰则为  $Mg$  的  $2p$  与  $O$  的  $2s$  轨道间电子跃迁的作用, 光学吸收边则是由  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的价带顶到导带底的带间跃迁引起的. 掺杂后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  在 2.97 eV 处的峰主要是 Al 的  $3s$  与 N 的  $2p$  轨道间电子跃迁的作用, 4.86 eV 处的峰为  $Zn$  的  $3d$  与  $O$  的  $2p$  轨道间电子跃迁的作用, 9.14 eV 处的峰则为  $Zn$  的  $3d$  轨道与  $O$  的  $2s$  轨道、N 的  $2s$  轨道间电子跃迁的联合作用. 掺杂后 N 的  $2s$  轨道参与跃迁电子数要大于 O 的  $2s$  轨道电子数, 因此峰值比掺杂前有所增强. 掺杂后光学的带隙减小则导致各个介电峰和光学吸收边向低能方向移动, 发生了红移现象, 与 Al 和 N 共掺  $ZnO$  薄膜的实验结果<sup>[21]</sup> 所得到的变化趋势一致.

#### 3.1.2. 介电函数实部的变化

图 5 所示为掺杂 Al 和 N 前后的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  介电函数实部  $\varepsilon_1$ , 它决定材料的反射谱. 由图 5 可知, Al 和 N 共掺后  $\varepsilon_1$  的变化与介电函数虚部  $\varepsilon_2$  相似, 主要集中在 0—10.03 eV 的低能量区, 在 10.03—30.02 eV 掺杂前后基本保持一致.

图5  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  掺杂前后的介电函数实部  $\varepsilon_1$ 

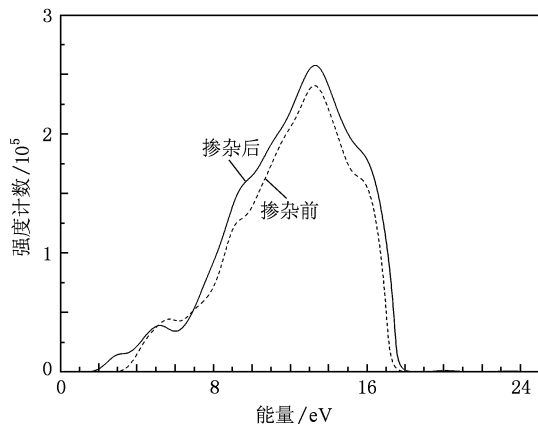
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  介电函数实部  $\varepsilon_1$  在 3.94 和 8.10 eV 处有两个峰,最大峰值位于 3.94 eV 处,然后随着光子能量的增大而减小,带间跃迁电子的光吸收作用明显增强,反射强度减弱.当光子能量增大到 9.01 eV 时, $\varepsilon_1$  随能量增加而急剧下降;当光子能量为 12.01 eV 时, $\varepsilon_1 < 0$ ;静态介电常数  $\varepsilon_1(0) = 2.64$ . Al 和 N 共掺后,介电函数实部在 2.27, 3.95 和 7.07 eV 处有三个峰值,静态介电常数  $\varepsilon_1(0) = 3.23$ .

### 3.2. Al 和 N 共掺对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 吸收光谱的影响

图 6 所示为掺杂 Al 和 N 前后的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  吸收谱.由图 6 可知,掺杂后光吸收区的位置和强度均有变化,掺杂后光吸收边发生明显的红移. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  吸收边位于 3.50 eV,计算结果与实验值<sup>[6,10]</sup>相符合,这是因为 O 的 2p 电子向导带跃迁的结果. Al 和 N 共掺后吸收边向低能方向移动到 1.57 eV 左右,吸收向长波方向延伸至 755 nm.

将本文计算出的吸收谱与文献[9]的态密度图相对照可知:这是由于掺杂后杂质能带的引入使带隙减小,N 的 2p 电子向 Al 的 3p 电子及连续带之间的电荷转移跃迁引起吸收作用的结果,与介电函数虚部的变化一致.在 3.50—1.60 eV 能量区对应的波长为 350—775 nm,表明 Al 和 N 共掺后  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  对部分紫外光和可见光中紫光到绿光的波段吸收增强.从图 6 可以看出,在低能区还有一个比较显著的变化是在 3.02 eV 处出现了一个峰,对比态密度图可以认为是 O 的 2p 和 N 的 2p 轨道电子向 Al 的 3s 轨道跃迁形成的.

掺杂前后  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  的最强吸收峰出现在紫

图6  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  掺杂前后的吸收谱

外区,位置基本保持不变,说明 Al 和 N 共掺后  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  的最佳光谱响应区保持不变.这部分吸收是由于 O 的 2s 电子向 Zn 的 3d 轨道的跃迁,同时由于掺杂后局部载流子浓度增大,跃迁概率增大,导致吸收强度有所增大.

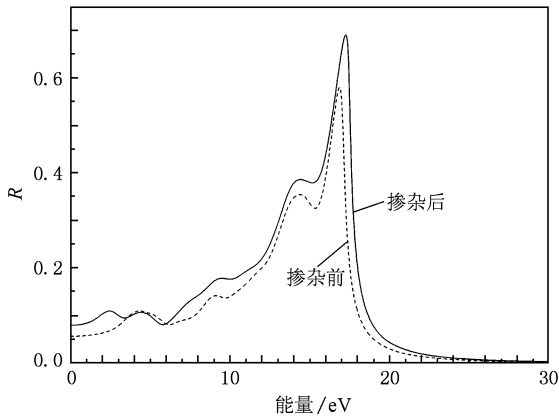
### 3.3. Al 和 N 共掺对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 反射光谱的影响

图 7 所示为掺杂 Al 和 N 前后的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  反射谱.从图 7 可知,掺杂后反射系数的峰值有所增强,并且主反射峰向高能方向移动.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  在 4.52, 9.01, 14.51 和 16.82 eV 出现一系列的反射峰.将本文计算得出的反射谱与文献[9]的态密度图相对照可知:O 的 2s, 2p 电子向导带跃迁的过程可以形成以上反射峰. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  对可见光具有优良的透过性,在 0—3.52 eV 的能量区域的反射率仅为 5% 左右. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  反射谱带间跃迁主要发生在 14.11—18.01 eV 的能量区域,反射率在 35%—60%,这一能量区域材料表现出金属反射特性,入射光大部分被反射了,计算结果与  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  透射谱实验结果一致<sup>[10,11]</sup>.

Al 和 N 共掺后  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  对部分可见光的选择吸收增强,在 2.83 eV 出现新的反射峰.在 0—3.51 eV 的能量区域反射率增大到了 10% 左右,在 14.51—18.50 eV 的能量区域反射谱带间跃迁向高能方向移动,反射率增大到 40%—70%.这主要是由于掺杂后带隙减小,跃迁能量就有所减小,此时 O 的 2s, 2p 电子向导带跃迁的概率增大,于是各个反射峰的强度略有增强.

将本文计算出的反射谱与文献[9]的态密度图相对照可知:2.80 eV 处的反射峰为 N 的 2p 电子向

图7  $Zn_{1-x}Mg_xO$  掺杂前后的反射谱

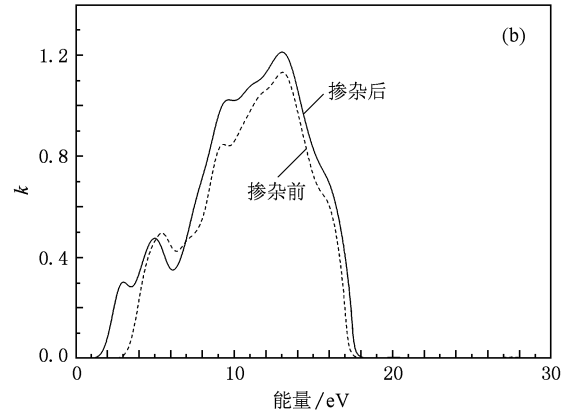
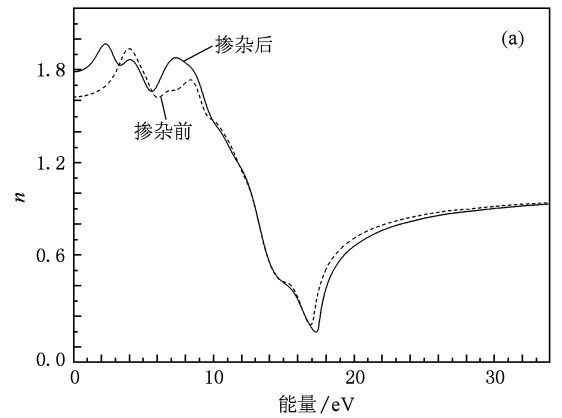
导带跃迁的结果,主反射峰强度增大是由于 Al 的 3s, N 的 2s 电子向导带跃迁的结果.同时,由于掺杂后载流子浓度增大,向导带跃迁的概率就增大,因此这两处的反射峰的强度增大.

### 3.4. Al 和 N 共掺对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 折射率和消光系数的影响

图 8 所示为掺杂 Al 和 N 前后的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的折射率  $n$  和消光系数  $k$ . 由图 8(a) 可知, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的折射率变化发生在 0—10.10 eV 的低能区,在 10.10—30.02 eV 高能区折射率基本没有变化.在 6.12—10.10 eV 区间  $Zn_{1-x}Mg_xO$  折射率在掺杂后增强,掺杂前峰值为  $n = 1.72$ ,掺杂后  $n = 1.91$ ,该区间对应的波长为 125—210 nm 的紫外区.在 3.01—6.14 eV 区间  $Zn_{1-x}Mg_xO$  折射率在掺杂后减弱,掺杂前峰值为  $n = 1.93$ ,掺杂后  $n = 1.87$ ,该区间对应波长为 210—415 nm 的紫外区和部分可见光区.在 0—3.01 eV 区间  $Zn_{1-x}Mg_xO$  折射率掺杂后增强,在 3.01 eV 处出现一个新的峰值  $n = 1.97$ . Al 和 N 共掺  $Zn_{1-x}Mg_xO$  后,消光系数  $k$  对部分可见光表现出较强的吸收特征,与吸收谱变化基本一致.

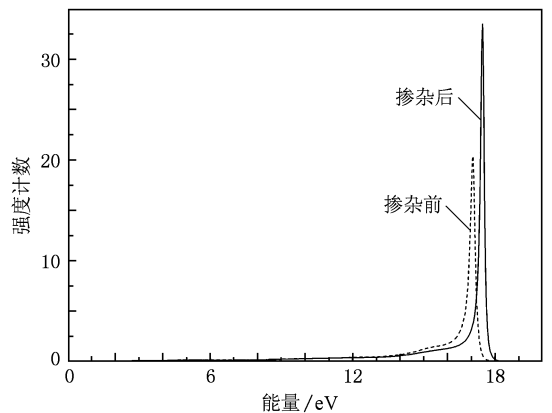
### 3.5. Al 和 N 共掺对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 能量损失谱的影响

图 9 所示为掺杂 Al 和 N 前后的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  能量损失谱.由图 9 可知, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的等离子体特征能量损失峰值从 17.32 eV 移动到 17.81 eV,峰值从 22.5 增大到 34.5,掺杂前后的峰宽都大约为 0.51 eV,分别对应掺杂前后反射谱峰值急剧下降处.能量损失谱的计算表明, Al 和 N 共

图8  $Zn_{1-x}Mg_xO$  掺杂前后的折射率  $n$  和消光系数  $k$  (a) 折射率, (b) 消光系数

掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的等离子体共振频率发生蓝移,共振频率的振幅增大.

将本文计算得到的能量损失谱与文献[9]的态密度图相对照可知:17.32 eV 处峰值为 O 的 2s 电子向导带的跃迁,17.81 eV 处峰值为 Al 的 3s 和 N 的 2s 电子的跃迁.从 Mulliken 电荷布居分

图9  $Zn_{1-x}Mg_xO$  掺杂前后的能量损失谱

析可知<sup>[9]</sup>: Al 的 3s 和 N 的 2s 电子参与跃迁的电荷分别为 1.09e 和 0.28e, 两者之和远大于 O 的 2s 电子的电荷(0.12e), 使得掺杂后的峰值强度远大于掺杂前.

## 4. 结 论

本文基于密度泛函理论框架下第一性原理平面波超软赝势方法, 采用 CASTEP 软件分析计算了 Al 和 N 共掺对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  光学性质的影响.

光学性质变化主要发生在低能区, 在能区光学性质基本保持不变. 介电函数虚部、吸收光谱和消光系数计算表明, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  光学吸收边发生红移, 对部分紫外光和可见光的吸收增强. 介电函数实部和反射光谱的计算表明, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的反射峰强度增大, 静态介电常数  $\epsilon_1(0)$  从 2.64 增大到 3.23. 能量损失谱表明, Al 和 N 共掺后  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的等离子体共振频率发生蓝移, 共振频率的振幅增大.

- [1] Liu H X, Zhou S M, Li S Z, Hang Y, Xu J, Gu S L, Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智、杭寅、徐军、顾书林、张荣 2006 物理学报 **55** 1398]
- [2] Ohtomo A, Tamura K, Kawasaki M, Makino T, Segawa Y, Tang Z K, Wong G K L, Matsumoto Y, Koinuma K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2204
- [3] Zhang F C, Zhang Z Y, Yan J F, Zhang W H 2006 *Electron. Compon. Mater.* **25** 31 (in Chinese) [张富春、张志勇、阎军锋、张威虎 2006 电子元件与材料 **25** 31]
- [4] Zhang D H, Zhang X J, Wang Q P, Sun Z 2004 *Chin. J. Lumin.* **25** 111 (in Chinese) [张德恒、张锡健、王卿璞、孙征 2004 发光学报 **25** 111]
- [5] Bhattacharya P, Das R R, Katiyar R S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2010
- [6] Sharma A K, Narayan J, Muth J F 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3327
- [7] Yang H C, Li Y, Norton D P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 172103
- [8] Jing 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、李蕴才、杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [9] Liu Q, Cheng X L, Yang X D, Fan Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 232 (in Chinese) [刘 强、程新路、杨向东、范勇恒 2009 物理学报 **58** 232]
- [10] Jian Z X, Ye Z Z, Gao G H, Lu Y F, Zhao B H, Zeng Y J, Zhu L P 2007 *J. Semicond.* **28** 425 (in Chinese) [简中祥、叶志镇、高国华、卢洋藩、赵炳辉、曾昱嘉、朱丽萍 2007 半导体学报 **28** 425]
- [11] Zhang X, Li X M, Chen T L, Zhang C Y, Yu W D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 092101
- [12] Cao J H 2009 *M. S. Thesis* (Taipei: Tsinghua University) (in Chinese) [曹钧涵 2009 硕士学位论文(台北:清华大学)]
- [13] Bhattacharya P, Das R R, Katiyar R S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2010
- [14] Sheng X C 2002 *Semiconductor Spectroscopy and Optical Properties* (Beijing: Science Press) pp1—94 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质(北京:科学出版社) 第 1—94 页]
- [15] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [16] Freeouf J L 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3810
- [17] Zhang F C, Deng Z H, Yan J F, Zhang Z Y 2006 *Acta Opt. Sin.* **26** 1204 (in Chinese) [张富春、邓周虎、阎军锋、张志勇 2006 光学学报 **26** 1204]
- [18] Wang Y X, Wang C L, Zhong W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 214 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、钟维烈 2004 物理学报 **53** 214]
- [19] Wang X Q, Yuan N Y, Fan L N, Li J H 2007 *J. Jiangsu Polytechn. Univ.* **19** 1 (in Chinese) [王秀琴、袁宁一、范利宁、李金华 2007 江苏工业学院学报 **19** 1]
- [20] 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]
- [21] Lu J G, Ye Z Z, Zhu G F, Zeng Y J, Zhao B H, Zhu L P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3134

# Effect of Al and N codoping on the optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ \*

Liu Qiang<sup>1)2)</sup> Cheng Xin-Lu<sup>1)†</sup> Li De-Hua<sup>3)</sup> Yang Ze-Jin<sup>1)</sup>

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*School of Optical and Electronical Information, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China*)

3) (*College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China*)

(Received 11 September 2009; revised manuscript received 16 May 2010)

## Abstract

Effects of Al and N codoping on the optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  in ultraviolet and visual spectral regions have been systematically investigated using density functional theory based on the first-principles method. It is found that the optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  are caused by the codoped Al and N to vary mainly in a low energy region, whereas they remain almost unchanged in a high energy region. The detailed calculations, including the imaginary part of the dielectric constant, absorption spectrum and extinction coefficient, indicate that due to the codoped Al and N, the optical absorption of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  shifts toward lower energy and the absorption of the ultraviolet and the visible absorption increase. Study on the real part of the dielectric constant and reflection spectrum of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  shows that the codoped Al and N are responsible for the increased reflection peak intensity, and also for the static dielectric constant increasing from 2.64 to 3.23. In addition, the calculations from the current electron energy loss function indicate that the codoped Al and N lead to the enhanced amplitude and the blue shift of the plasma resonant frequency of  $Zn_{1-x}Mg_xO$ .

**Keywords:** density functional theory, ZnO, optical property, codoping

**PACC:** 7115M, 7820D, 7840G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10676025).

† Corresponding author. E-mail: chengxl@scu.edu.cn