

文章编号: 1000-7032(2010)04-0509-06

# Al-N 共掺杂 ZnO 电子结构和光学性质

高小奇, 郭志友\*, 张宇飞, 曹东兴

(华南师范大学 光电子材料与技术研究所以, 广东 广州 510631)

**摘要:** 基于密度泛函理论的第一性原理, 分析了 Al-N 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质。计算了 Al-N 复合体共掺 ZnO 的结合能, 发现 Al-N 复合体可以在 ZnO 中稳定存在, 因此 Al-N 共掺可以提高 N 在 ZnO 的固溶度。研究表明: N 掺杂 ZnO 体系, 由于 N-2p 和 Zn-3d 态电子轨道杂化作用, 在费米能级附近引入深受主能级, 价带顶和导带底发生位移, 导致禁带变窄。而 Al-N 共掺杂体系, 适当控制 Al 和 N 的比例, 克服了 N 单掺杂时受主间的相互排斥, 降低了受主能级, 对改善 ZnO 的 p 型掺杂有重要意义。在 Al-N 共掺 ZnO 中, Al 的引入, 导致共掺体系的禁带宽度减小, 吸收带边红移, 实验现象证实了这一结果。

**关键词:** Al-N 共掺杂; ZnO; 电子结构; 光学特性

**中图分类号:** O471.5; O472.3 **PACS:** 71.15.Mb; 71.20.Nr **PACC:** 7115M; 7125 **文献标识码:** A

## 1 引 言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料, 室温下测定其禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 激子增益高达  $320 \text{ cm}^{-1}$ , 适于作紫外和蓝光发射的发光材料, 在 LEDs 和 LDs 等领域有广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>。由于 ZnO 基晶体管对可见光不敏感, 用 ZnO 材料制作的透明薄膜晶体管可以去掉阻止光暴露的防护层, 而且通过控制掺杂水平在保留 ZnO 材料透明度的同时, 可以改变半导体的电子特性向金属转变, 这使得 ZnO 材料在平面显示和太阳能电池领域有广泛的应用前景<sup>[6]</sup>。研究表明: 掺杂 Al<sup>[7,8]</sup>, Ga<sup>[7,9]</sup>, In<sup>[7,10]</sup> 等元素可以得到电学性能很理想的 n-ZnO 材料, 很大程度上改善 ZnO 薄膜的电导率。而 ZnO 的 p 型掺杂却十分困难, 这主要是由于受主的溶解度偏低, 而且 ZnO 中的本征施主缺陷会产生高度的自补偿效应<sup>[11]</sup>。

共掺杂理论自 Reiss 等人提出后, 在克服宽禁带半导体的 p 型掺杂困难上引起了广泛关注。通过施主和受主共掺杂有效地限制了本征缺陷的补偿效应, 增强了 p 型受主的固溶度, 降低了受主电离能并且改变载流子的迁移率, 从而提高 p 型

电导率<sup>[12]</sup>。

共掺杂法一般将 p 型掺杂剂(A) 结合少量的 n 型杂质(D) 作为共掺杂剂(DA), 在体相半导体中形成 A-DA, A<sub>2</sub>-DA, A<sub>3</sub>-DA 等复合体, 这些复合体的存在通常能够降低 p 型掺杂剂的电离能, 对提高空穴浓度有重要意义<sup>[13]</sup>。利用共掺杂技术实现 p 型掺杂研究方面已经取得了一些进展, 如 N-Ga 共掺<sup>[14]</sup>、N-In 共掺<sup>[15]</sup>、N-Al 共掺<sup>[16]</sup> 等。然而, N-Al 共掺 ZnO 晶体的理论计算和分析却少有报道, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法和 32 原子的超胞模型计算了 N-Al 共掺 ZnO 的电子结构及光学性质。

## 2 模型构建与计算方法

### 2.1 模型构建

六方纤锌矿 ZnO 属于  $P6_3mc$  空间群, 对称性为  $C_{6v}^4$ , 晶胞由两个六方密堆积结构格子沿 c 轴平移套构而成。晶格参数  $a = b = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5206 \text{ nm}$ 。从 ZnO 晶胞结构图中发现 ZnO 中的配位体是一个三角锥, 每一个 Zn 原子结合周围 4 个氧原子, 因此每个 O 原子的悬挂键从 Zn 原子处获得 1/2 个电子; 为平衡 Zn-O 之间的共价电子特性, 每个 Zn 原子的悬挂键需要 3/2 个电荷来饱

收稿日期: 2009-07-15; 修订日期: 2009-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(10674051, 60877069); 广东省科技攻关计划(2007A010500011, 2008B010200041) 资助项目

作者简介: 高小奇(1984-), 男, 河南信阳人, 主要从事发光材料器件与应用的研究。

E-mail: gaoxiaoqi216@yahoo.cn, Tel: (020) 82515378

\*: 通讯联系人; E-mail: guozhy@scnu.edu.cn

和。如图 1 所示为 ZnO 的三角锥型配位体。

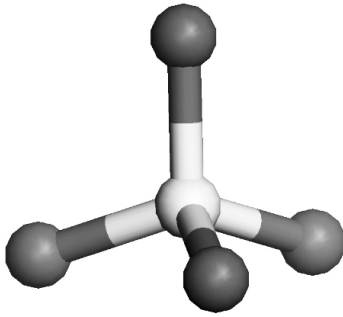


图 1 ZnO 三角锥配位体: 灰色代表 Zn 原子, 黑色代表 O 原子。

Fig. 1 The triangular cone-ligand of ZnO: the gray and black atoms denote the Zn and O atoms, respectively.

## 2.2 计算方法

计算工作大部分是基于密度泛函理论(DFT)的从头算量子力学程序 CASTEP 完成<sup>[17]</sup>。对未掺杂和掺杂后的超胞(2×2×2)进行几何优化,交换-关联能用广义梯度近似(GGA)的PBE来描述,平面波截止能选取340 eV。布里渊区的积分计算采用3×3×2 Monkors-Park 特殊K点对全 Brillouin 求和,迭代过程中的收敛精度为1×10<sup>5</sup> 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,原子最大位移收敛标准为1×10<sup>-4</sup> nm。程序对4个参数同时优化,结构优化完成的标志是4个参数均达到或优于收敛标准。图2是优化后所得32原子超晶胞透视图。

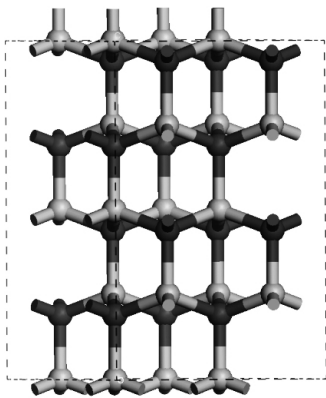


图 2 沿晶胞  $a, b, c$  基矢方向扩展两个单位后得到的 ZnO (2×2×2) 超胞透视图。

Fig. 2 The rendering of the ZnO(2×2×2) supercell after the expansion of the unit cell along the direction of  $a, b, c$  axis.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Al-N 复合体在 ZnO 中的结合能分析

Al-N 复合体中 N 原子取代 ZnO 中 O 原子的位置,Al 原子取代与 N 原子相邻的 Zn 原子位置,为研究 Al-N 复合体在 ZnO 中存在的可行性,首先给出结合能的定义,结合能是 N 原子形成 Al-N 所必须的能量<sup>[8]</sup>。

$$\Delta^{(n)} = E(\text{Zn}_{31}\text{AlO}_{32-n-1}\text{N}_{n+1}) + E(\text{Zn}_{32}\text{O}_{32}) - E(\text{Zn}_{32}\text{O}_{31}) - E(\text{Zn}_{31}\text{AlO}_{32-n}\text{N}_n), \quad (1)$$

在方程(1)中  $E$  是各掺杂体系的总能量,若计算所得的  $\Delta^{(n+1)}$  是负值,则说明 Al-N 在 ZnO 体系中可以稳定存在;若  $\Delta^{(n+1)}$  为正值,则说明 Al-N 复合体不能形成。

表 1 所示为计算所得的各复合体的  $\Delta(n)$ 。从表中可以看出单个 N 原子结合单个 Al 原子能量减少 1.60 eV,这说明 N 的负电荷将被 Al 中和。在 ZnO 体系中,Al 与 N 的浓度若相当,则 N 与 Al 将发生补偿作用,而 N 的浓度若比 Al 的浓度大,多余的 N 受主将与 Al-N 结合形成新的复合体 N-Al-N,该复合体的形成主要依赖 Al 和 N 在 ZnO 中所含的比率。

表 1 N 形成 Al-N<sub>n</sub> 复合体的结合能比较

	eV			
$n$	1	2	3	4
$\Delta(n)$	-1.60	-0.29	-0.05	-0.06

根据方程(1)计算形成 N-Al-N 复合体的结合能为 -0.29 eV,从计算结果看,在 ZnO 体系中一个 Al 原子最多可以结合 4 个 N 原子,其中形成 Al-N<sub>3</sub> 比形成 Al-N<sub>4</sub> 的结合能略大,因此两者相比(N 充足的情况下)N-Al 更倾向形成 Al-N<sub>4</sub> 复合体。计算的结合能全为负值,说明 Al-N 复合体可以在 ZnO 体系中稳定存在,即在 ZnO 中可以通过 Al-N 共掺杂来提高 N 在 ZnO 的固溶度。从 Al-N<sub>3</sub> 和 Al-N<sub>4</sub> 的结合能看 Al-N 共掺在 ZnO 中 N 依然有一个固溶度的上限,因此在利用 Al-N 共掺实现 p 型掺杂时,选择合适的 N,Al 比例是至关重要的。

### 3.2 电子结构分析

#### 3.2.1 ZnO 的能带结构

计算能带结构如图 3 所示。图中 ZnO 的禁

带宽度为 0.75 eV,比实验值 3.37 eV 小很多,这是由于 DFT 理论本身低估了半核 Zn-3d 的束缚能,因此高估了 Zn-3d 与 O-2p 之间的轨道杂化作用,p-d 轨道杂化的放大效应导致低估了 ZnO 的禁带宽。DFT 本身是一个基态理论,对多粒子体系的激发态估计不足在半导体能带计算中普遍存在,一般只有实验值的 30% 左右,但这并不影响计算结果的定性分析。对比图 4 中 ZnO 的分波态密度,发现价带顶取决于 Zn-3d 和 O-2p 的轨道杂化作用。由于电子间的相互排斥作用,引起这些能带的升高,在态密度图中,很明显有部分价带态密度越过费米能级,而本征 ZnO 价带态密度实际分布在费米能级以下区域,从而使 ZnO 计算的能带带隙减小。从图 3 中可以看出 ZnO 价带最大值和导带最小值在同一  $\Gamma$  点,这说明 ZnO 是直接带隙半导体材料。在导带主要由 Zn-4s 电子占据,因此导带的位置自然取决于 Zn-4s 的最低能量,这样 ZnO 的带隙宽度主要由 O-2p 和 Zn-4s 电子决定,这与文献 [18] 报道的结果基本一致。

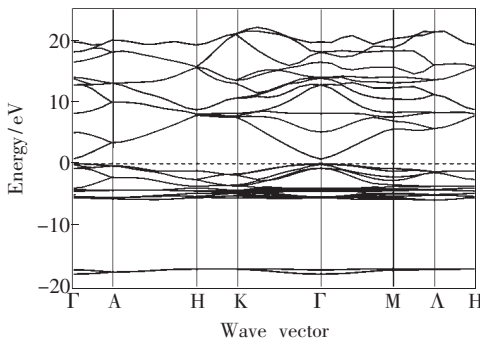


图 3 ZnO 的能带结构图

Fig. 3 Energy band structures of ZnO

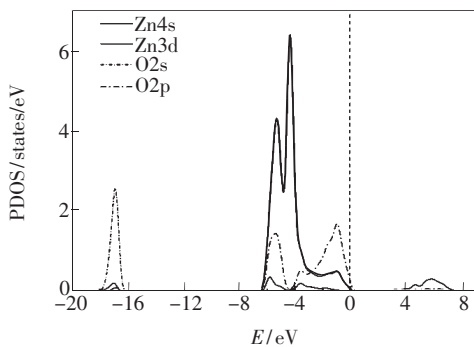


图 4 ZnO 中 Zn 和 O 的分波态密度图

Fig. 4 Partial densities of states of Zn and O

### 3.2.2 掺杂体系态密度分析

为便于比较,将各掺杂体系的态密度图放在

一起,如图 5 所示为各掺杂体系的总体态密度图。在 ZnO 态密度图中,上价带在 -4.65, -3.15, -1.04 eV 出现三个峰值。对比 ZnO:N 的态密度图,发现 N 的引入,一方面使价带整体上移,同时导带也明显下移,这样 N 掺杂 ZnO 必然导致带隙变窄,计算禁带宽度为 0.47 eV。另一方面在 -12 eV 附近有少部分局域态密度存在。经分析发现这是 N-2s 的电子局域态,它的存在排斥上价带电子,使它们向高能方向移动,同时在价带顶 N-2p 电子打破了未掺杂 ZnO 在价带顶的 p-d 轨道杂化,占据价带顶的是 N-2p 及杂化的 p 态电子。由于 N 相对氧外层少了一个电子,因此 N 替代氧将在价带顶附近引入多余的载流子-空穴,在杂质能级中的空穴相互排斥而使载流子局域在价带顶附近,在费米能级附近引入一窄的深受主能级,这从理论上解释了 N 掺杂 ZnO 呈现 p 型导电特性。

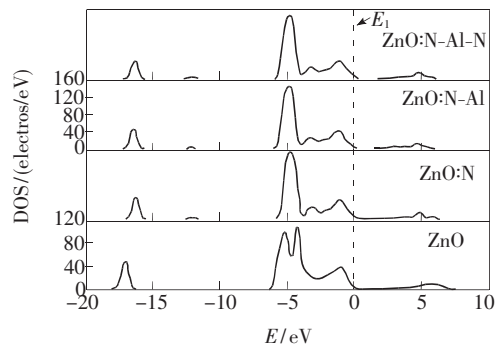


图 5 Al-N 共掺杂 ZnO 的总态密度图

Fig. 5 Densities of states of Al-N co-doped ZnO

比较 ZnO:N 和 ZnO:Al-N 的态密度图发现,Al 的掺入使原处在 -12 eV 的 N-2s 局域态密度减小。这是因为 Al-3s3p 态在此也有微弱的局域态,电子的共有化导致 Al-N 成键,对外电子作用减弱,导致价带有下移趋势,同时在价带顶 Al-3p 与 N-2p 电子形成价键,这是由于 Al-N 键的 Al-2p<sub>3/2</sub> 态的结合能为 74.2 eV,而 Al-O 键的 Al-2p<sub>3/2</sub> 态的结合能一般为 74.7 eV<sup>[19]</sup>。这样,Al-N 键在价带顶优先形成,补偿了原来价带顶的 N 空穴,使越过费米能级的空穴态密度明显减少。

而 ZnO:N-Al-N 与 ZnO:N-Al 掺杂体系相比,态密度变化主要在价带顶,发生补偿作用的 N-Al 再结合一个 N 后,复合体中 N-2p 和 Al-3p 之间强烈的吸引势克服了 N 原子间的相互排斥,引起带隙中杂质能级的变化,降低了受主能级,提高了施主能级。对比 ZnO:N 的禁带宽度,发现 ZnO:N-

Al-N 的禁带宽度 ( $E_g = 0.23 \text{ eV}$ ) 是减小的,这与文献 [13] 中报道的结果是一致的。

### 3.3 光学性质分析

对于半导体材料,其吸收带边和吸收系数之间满足以下关系:

$$\hbar\nu\alpha = B(\hbar\nu - E_g)^m, \quad (2)$$

式中  $\alpha$  为吸收系数,  $\hbar\nu$  为光子能量,  $B$  为材料的特征长度,  $E_g$  为导体材料的禁带宽度,即光学吸收带隙,对于间接带隙  $m = 2$ ,对于直接带隙  $m = 1/2$ 。而介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,反映了固体能带结构及其各种光谱信息。ZnO, ZnO: N 和 ZnO: N-Al-N 都为直接带隙半导体材料,其光谱是由能级间电子跃迁所产生的,各个介电峰可以通过能带结构和态密度来解释。对于介电函数的实部  $\varepsilon_1(\omega)$  要遵从 Kramer-Kronig 关系,所有的光学常数都是由此式推导出的。假定晶面的方向平行于光轴,那么反射率将服从费米分布,可表示为

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (3)$$

吸收系数  $I(\omega)$  此时可表示为

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

由此可见,理论上计算出晶体的禁带宽度,就可以根据以上表达式得到一系列的光学参数。

#### 3.3.1 介电函数虚部

如图 6 所示为 ZnO、ZnO: N 和 ZnO: N-Al-N 的介电函数虚部图。从图中可以看出未掺杂 ZnO 的介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  分别在 1.76, 6.62, 10.24 eV 处出现三个主峰值,在 6.62 eV 处的峰值最高,该结果与 Sun<sup>[20]</sup> 的计算结果基本一致。结合态密度图发现在 1.76 eV 的峰值来源于 O-2p 与 Zn-4s 轨道间的跃迁,6.62 eV 的峰值来源于 Zn-3d 和 O-2p 轨道间的跃迁,而 10.24 eV 的峰值来源于 Zn-3d 与 O-2s 轨道间跃迁,对比发现掺杂以后在 10.24 eV 的峰值基本消失。分析态密度发现在 Zn-3d 和 O-2s 之间存在 N-2s 的局域态密度, N-2s 杂质轨道的存在,使 O-2s 和 Zn-3d 的电子跃迁几率大大减弱。除此以外在 1.76, 6.62 eV 处的峰值向低能方向移动,这是因为在 1.76 eV 处的峰值取决于价带顶与导带底的电子跃迁,即由禁带宽度决定该处峰值偏移,掺杂后禁带宽

度减小了,因此峰值向低能方向偏移。而 6.62 eV 处的峰值来源于 Zn-3d 和 O-2p 轨道间的跃迁,掺杂后, O-2p 和 N-2p 发生轨道重叠,峰值由 p 轨道和 Zn-3d 轨道决定,发生了微小的偏移。

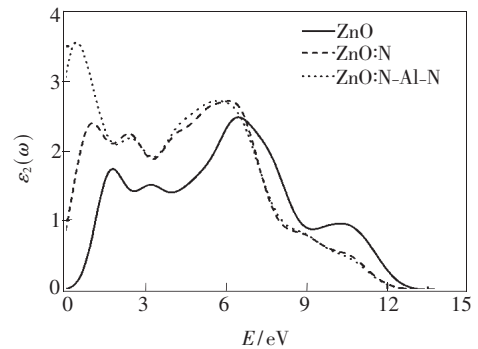


图 6 ZnO 掺杂体系的介电函数虚部图

Fig. 6 Imaginary parts of dielectric function for Al-N codoped ZnO system

#### 3.3.2 吸收系数

本工作中还计算了理想 ZnO 及 N、Al 共掺杂 ZnO 的反射率和吸收系数,在分析时采用了极化法,极化方向为(001)。

图 7 为 ZnO 掺杂体系吸收系数比较图,从图中可以发现未掺杂 ZnO 在紫外-可见光区 3.0 eV 附近有一吸收边,对应电子从价带向导带的跃迁。

在 ZnO: N 掺杂体系中,区别于未掺杂 ZnO 体系,吸收边发生红移,在 2.5 eV 附近出现一个新的吸收峰,因为 N 掺杂 ZnO 引入了新的杂质能带,新的吸收峰由 N-2p 和 Zn-3d 轨道杂化电子跃迁所致,而红移现象是由禁带宽度减小引起。

比较 ZnO: N-Al-N 和 ZnO: N 掺杂体系发现两

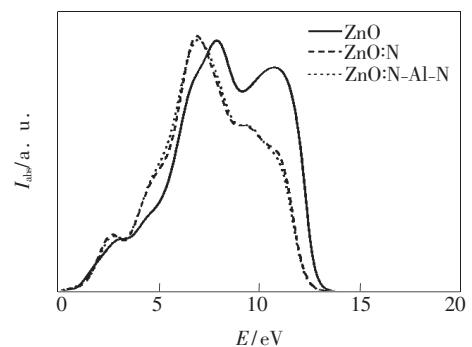


图 7 ZnO 掺杂体系光吸收系数图

Fig. 7 The optical absorption coefficient of Al-N codoped ZnO system

体系的吸收系数基本一致,吸收边有微弱的红移,两者的吸收边比纯 ZnO 体系较陡,这与文献[16]报道的 p 型掺杂 ZnO 有较陡的吸收边,且随着 Al 含量增加,吸收边红移是一致的。

## 4 结 论

计算了 Al-N 共掺杂 ZnO 实现 p 型掺杂特性,首先给出 Al-N 复合体在 ZnO 中结合能,计算发现 Al 的引入可以提高 N 在 ZnO 中的掺杂量。

对比 N 掺杂和 N-Al-N 复合体掺杂体系的特性,发现共掺杂后占据价带顶的受主能级依然是 Zn-3d 和 N-2p 的杂化电子能级,因此共掺杂的 p 型特性很大程度上取决于 N 在 ZnO 中的掺杂量。N 掺杂 ZnO 的吸收边发生红移,这是由于掺杂后 ZnO 的禁带宽度变小, Zn-3d 和 N-2p 的轨道杂化导致在 2.5 eV 附近出现的新吸收峰,而 Al-N 共掺 ZnO 的介电函数和吸收系数与 N 掺杂基本一致,只是吸收边有微弱的红移。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Look D C , Reynolds D C , Sizelove J R , *et al.* Electrical properties of bulk ZnO [J]. *Solid State Commun.* , 1998 , **105** ( 6 ) : 399-401.
- [ 2 ] Tang Z K , Wong G W L , Yu P , *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , **72**( 25 ) : 3270-3272.
- [ 3 ] Weng Zhankun , Liu Aimin , Liu Yanhong , *et al.* Photoluminescence and formation of ZnO thin film on n-InP( 100) by electrodeposition [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2008 , **29**( 2 ) : 283-288 ( in English ) .
- [ 4 ] Zhang Xijian , Wang Guoqiang , Wang Qinpu , *et al.* Effect of annealing on optical properties of ZnO thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2008 , **29**( 3 ) : 451-454 ( in Chinese ) .
- [ 5 ] Wen Jun , Chen Changle. Structural and photoluminescence properties of Nd-doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2008 , **29**( 3 ) : 856-860 ( in Chinese ) .
- [ 6 ] Özgür Ü , Ya I Alivov , Liu C , *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.* , 2005 , **98**( 4 ) : 041301-1-403.
- [ 7 ] Oh H J , Jeong Y , Suh S J , *et al.* Electrochemical characteristics of alumina dielectric layers [J]. *J. Phys. Chem. Solid.* , 2003 , **64**( 11 ) : 2219-2225.
- [ 8 ] Takahashi H , Fujimoto K , Konno H. Distribution of anions and protons in oxide films formed anodically on aluminum in a phosphate solution [J]. *J. Electrochem. Soc.* , 1984 , **131**( 8 ) : 1856-1861.
- [ 9 ] Wilhelmsen W , Hurlen T. Passive behaviour of titanium in alkaline solution [J]. *Electrochim. Acta* , 1987 , **32**( 1 ) : 85-89.
- [ 10 ] Shikanai M , Sakairi M , Takahashi H , *et al.* Formation of Al/( Ti , Nb , Ta ) -composite oxide films on aluminum by pore filling [J]. *J. Electrochem Soc.* , 1997 , **144**( 8 ) : 2756-2766.
- [ 11 ] Kobayashi A , Sankey O F , Dow J D. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN , CdS , CdSe , ZnS , and ZnO [J]. *Phys. Rev. B* , 1983 , **28**( 2 ) : 946-956.
- [ 12 ] Korotkov R Y , Gregie J M , Wessels B W. Codoping of wide gap epitaxial III -nitride semiconductors [J]. *Opto-Electron. Rev.* , 2002 , **10**( 4 ) : 243-248.
- [ 13 ] Wu R Q , Shen L , Yang M , *et al.* Enhancing hole concentration in AlN by Mg: O codoping: Ab initio study [J]. *Phys. Rev. B* , 2008 , **77**( 7 ) : 073203-1-4.
- [ 14 ] Sanmyo M , Tomita Y , Kobayashi K. Preparation of p-type ZnO films by doping of Be-N bonds [J]. *Chem. Mater.* , 2003 , **15**( 4 ) : 819-821.
- [ 15 ] Bian J M , Li X M , Gao X D , *et al.* Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2004 , **84**( 4 ) : 541-543.
- [ 16 ] Lu J G , Ye Z Z , Zhuge F , *et al.* p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2004 , **85** ( 15 ) : 3134-3135.
- [ 17 ] Segall M D , Lindan P J D , Probert M J. First principles simulation: ideas , illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys. Cond. Matt.* , 2002 , **14**( 11 ) : 2717-2744.

- [18] Harish K Y , Sreenivas K , Vinay G. Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of cosputtered Mn doped ZnO thin films [J]. *J. Appl. Phys.* , 2006 , **99**( 8 ) : 083507-1-8.
- [19] Wang P W , Sui S , Wang W , *et al.* Aluminum nitride and alumina composite film fabricated by DC plasma processes [J]. *Thin Solid Films* , 1997 , **295**( 3 ) : 142-146.
- [20] Sun J , Wang H T , He J L , *et al.* Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO [J]. *Phys. Rev. B* , 2005 , **71**( 12 ) : 125132-1-5.

## The Electronic Structure and Optical Properties of Al-N Codoped ZnO

GAO Xiao-qi , GUO Zhi-you , ZHANG Yu-fei , CAO Dong-xing

( *Institute of Optoelectronic Material and Technology , South China Normal University , Guangzhou 510631 , China* )

**Abstract:** The electronic structures and optical properties of pure and Al-N codoped wurtzite ZnO were calculated using first principle ultrasoft pseudopotential approach of the plane wave based upon the density functional theory. Codoped theory showed that , in the ZnO doped system ,when the concentration of Al and N equal ,Al-N complex formed ,N may be fully compensated ,but the concentration of N is twice or more times as the concentration of Al ,may be the formation of Al-N<sub>2</sub> ,Al-N<sub>3</sub> ,Al-N<sub>4</sub> complex ,these complexes are likely to reduce the ionization energy of a single N atom. To verify the feasibility of this approach ,we chosen 32-atom supercell model to calculated the electronic structure and related parameters of the Al-N codoped wurtzite ZnO and analysed the mechanism of the increasing of the hole concentration in Al-N codoped p-type ZnO. Firstly ,we calculated the binding energy of Al-N complex codoped ZnO and found that Al-N complex can exist in ZnO stably , therefore Al-N codoped ZnO can improve the N solubility of doping. Studies showed that ,due to the orbital hybrid between N-2p and Zn-3d ,the Fermi level is deeply into the valence band , the top of the valence band shift up and the bottom of the conduction band shift down ,resulting in the band gap narrowed. While proper control the ratio of Al and N , the exclusion between the acceptor atoms weakened and the acceptor level was lower after the Al-N complex doped ZnO. So Al-N codoping is an important method to improve the characteristic of p-type ZnO. Besides ,in the Al-N codoped ZnO system , the decrease of band gap and the absorption bandedge red-shift will happen after Al-N codoping , experimental phenomena also approve the result.

**Key words:** Al-N codoped; wurtzite ZnO; electronic structures; optical properties

**CLC number:** O471.5; O472.3

**PACS:** 71.15.Mb; 71.20.Nr

**PACC:** 7115M; 7125

**Document code:** A