



论文

纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相结构稳定性的第一性原理研究濮春英^{①*}, 周大伟^①, 王卓^①, 张庆瑜^②, 李春萍^③^① 南阳师范学院物理与电子工程学院, 南阳 473061;^② 大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024;^③ 中国人民解放军空军航空大学基础部物理教研室, 长春 130024

*联系人, E-mail: puchunying@126.com

收稿日期: 2012-10-03; 接受日期: 2013-02-26

国家自然科学基金(批准号: 11247222, 51272285)和南阳师范学院科研基金(编号: ZX2012018, ZX2013019)资助项目

摘要 采用基于密度泛函理论中局域密度近似下的 VASP 程序包, 在考虑所有掺杂构型前提下, 对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格参数、禁带宽度以及形成焓随 Mg 含量的变化进行了系统地计算. 计算结果表明: 随着 Mg 含量的不断增加, 纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的平均晶格常数变化不遵循 Vegard 定律; 合金的禁带宽度随着 Mg 含量增加满足二次函数关系 $E_g=3.43+2.24x+0.68x^2$, 与实验结果一致, 不同掺杂原子构型禁带宽度的差异是纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中发光光谱宽化的重要原因; 对比分析纤锌矿、闪锌矿和熔岩矿三种相结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金形成焓的计算结果发现, 当 Mg 掺杂比例为 37.5% 时, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金由纤锌矿向熔岩矿结构转变; 闪锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金形成焓始终低于纤锌矿, 在特殊的条件下, 可以形成闪锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相.

关键词 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金, 掺杂构型, 结构稳定性**PACS:** 71.20.Be, 71.15.Mb, 71.15.Dx**doi:** 10.1360/132012-839

1 引言

ZnO 是宽禁带半导体, 较宽的禁带宽度和较高的激子束缚能使 ZnO 在光电领域有着重要的应用, 成为半导体研究的热点材料之一^[1–3]. 实现 ZnO 在光电器件上的全面应用, 重点是通过掺杂改变 ZnO 的禁带宽度. 实验研究发现: Mg 的掺入可以有效增加 ZnO 的禁带宽度, 是制备紫外探测器以及 ZnO 量子阱和发光二极管^[4]的重要掺杂元素.

常温常压下 ZnO 主要是以纤锌矿结构(wz-)存在, 每个 Zn(O)周围有四个最近邻的 O(Zn); 而 MgO 同 CdO 结构相同, 主要是以熔岩矿结构(rs-)存在, 属于立方晶系, 每个 Mg(O)周围有六个最近邻的 O(Mg). 实验研究表明: Mg 掺杂 ZnO 后 Mg 的含量达到 36% 时结构由纤锌矿转变成熔岩矿结构^[5], 而 Makino 等人^[6]采用脉冲激光沉积的方法认为该结构 Mg 浓度稳定在 33% 以内. ZnO 和 MgO 结构的不同导致掺杂引

引用格式: 濮春英, 周大伟, 王卓, 等. 纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相结构稳定性的第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 941–947

Pu C Y, Zhou D W, Wang Z, et al. First principles study the phase structure stability of wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2013, 43: 941–947, doi: 10.1360/132012-839

起合金相结构发生了变化.

然而, ZnO 在以 ZnS 或者 Si 等为衬底的立方相的基片上长出一种亚稳相闪锌矿结构(*zb*-)^[7-10], Sun 等人^[11]通过磁控溅射在 Si 为衬底的基片上生长了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金, 荧光光谱分析发现 Cd 的掺杂会导致闪锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金结构存在, 并且第一性原理计算^[12]也验证了这个实验事实. 考虑到 MgO 和 CdO 具有相同的热力学稳定相结构, 因此, Mg 的掺入是否会像 Cd 一样导致亚稳相闪锌矿结构的存在呢? 目前还没有理论和实验上的具体研究, 尤其是掺杂构型导致的合金相结构稳定性问题. 本文通过第一性原理计算, 在研究所有掺杂构型的基础上, 系统地研究了 Mg 掺杂比例对纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金晶格结构及其禁带宽度的影响; 另外通过计算纤锌矿和闪锌矿以及熔岩矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成焓分析了掺杂构型对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相结构稳定性的影响, 为实验上制备 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金提供理论支持.

2 计算方法

2.1 第一性原理计算

本文的第一性原理计算采用的是 VASP 程序包^[13], 电子与电子之间的交换关联势采用局域密度近似^[14](Local Density Approximation, LDA)的泛函进行处理, 平面波的截断能量为 400 eV. *wz*- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金计算采用 $2\times 2\times 1$ 超原胞, 该胞中有 8 个金属阳离子, 对应的 Mg 掺杂比例分别为 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875 和 1, 布里渊区求和采用 $4\times 4\times 4$ 的 Monkhorst-Pack 型 k 点网格. 闪锌矿和熔岩矿结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金计算均采用 $2\times 1\times 1$ 超原胞, 布里渊区求和采用的是 $4\times 2\times 2$ 的 k 点网格. 当系统总能量变化稳定在 1.0×10^{-5} eV 内时, 电子结构的自洽场(SCF)计算停止, 并认为达到收敛. 进行原子结构弛豫时, 当每个原子上的作用力小于 0.05 eV 时, 优化过程结束. 在计算的过程中, O 原子的 2s 和 2p 电子、Zn 原子的 3d 和 4s 电子以及 Mg 原子的 3s 电子被看作价电子处理.

2.2 掺杂构型及性质计算

掺杂构型是合金体系性质计算的一个重要问题, 对于一个特定的掺杂体系, 等价替位掺杂存在多种可能性, 不同的掺杂构型结果可能不同, 给计算结果

的可靠性评估带来重要的影响. 然而, 晶体结构对应的空间群存在着对称性, 利用对称性以及周期性平移条件, 可以找到合金替位掺杂的不等价掺杂构型以及每一种不等价构型的简并度. 三种 ZnO 结构(*wz*-, *zb*-, *rs*-)的掺杂构型的构型数及不等价构型的简并度如表 1 所示, 为了评估计算参数的可靠性, 我们对三种相结构的纯 ZnO 和 MgO 进行了计算, 经过结构优化后的晶格参数如表 2 所示.

掺杂合金的稳定性是由吉布斯自由能决定的, 由于第一性原理计算是在 0 K 下进行的, 所以吉布斯自由能与合金的形成焓相等. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成焓计算表达式为

$$\Delta H_\gamma(\sigma, x) = E_\gamma(\sigma, \text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}) - xE_\alpha(\text{MgO}) - (1-x)E_\beta(\text{ZnO}). \quad (1)$$

其中 γ 表示 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的稳定相结构, α 和 β 分别是 MgO 和 ZnO 热力学平衡条件下的稳定相结构, 分别为熔岩矿和纤锌矿结构, σ 表示 Mg 掺杂后的构型, x 表示 Mg 掺杂比例. 特定掺杂浓度下合金结构性质计算采用的是 Fan 等人^[15]提出的加权平均公式:

$$\langle P(x) \rangle = \sum_{i=1}^{i_{\max}} g_i(x) P_i(x) / \sum_{i=1}^{i_{\max}} g_i(x). \quad (2)$$

其中 $P_i(x)$ 是特定掺杂含量 x 下构型 i 的性质, $g_i(x)$ 是不等价掺杂构型的简并度, $i_{\max}$ 是掺杂含量 x 下的不等价构型数.

3 纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构性质及稳性计算结果与讨论

3.1 Mg 掺杂对 *wz*- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金晶格常数的影响

图 1 是纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数随 Mg 含量的变化关系. 从图中可以看到, 随着 Mg 含量的增加, 合金的晶格常数 a 逐渐增加, c 逐渐减小, 该计算结果与 Fan 等人^[15]的计算结果一致, 但是 a 的变化趋势与 Chen 等人^[16]用 GGA 计算方法得到的变化趋势相反; 平均晶格常数呈现非线性变化关系, 并不像 ZnCdO 合金遵循 Vergard 定律. 通过数据拟合发现, 晶格常数 a 与 Mg 含量之间近似满足二次函数关系, $a = 3.186 + 0.065x + 0.049x^2$; 而晶格常数 c 与 Mg 含量之间满足三次函数关系, $c = 5.154 - 0.194x + 0.438x^2 -$

表 1 纤锌矿 $2\times 2\times 1$, 闪锌矿和熔岩矿 $2\times 1\times 1$ 超胞 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金替位 Zn 原子构型数及其简并度

2×2×1(Wurtzite)			2×1×1(Zinc-blende)			2×1×1(Rocksalt)		
No	x	简并度	No	x	简并度	No	x	简并度
1	0	1	1	0	1	1	0	1
2	0.125	8	2	0.125	8	2	0.125	8
3	0.25	12	3	0.25	16	3	0.25	16
4	0.25	12	4	0.25	4	4	0.25	4
5	0.25	4	5	0.25	4	5	0.25	4
6	0.375	24	6	0.25	4	6	0.25	4
7	0.375	24	7	0.375	16	7	0.375	16
8	0.375	8	8	0.375	16	8	0.375	16
9	0.5	6	9	0.375	16	9	0.375	16
10	0.5	8	10	0.375	8	10	0.375	8
11	0.5	24	11	0.5	4	11	0.5	4
12	0.5	24	12	0.5	8	12	0.5	8
13	0.5	6	13	0.5	32	13	0.5	32
14	0.5	2	14	0.5	8	14	0.5	8
15	0.625	24	15	0.5	4	15	0.5	4
16	0.625	24	16	0.5	8	16	0.5	8
17	0.625	8	17	0.5	4	17	0.5	4
18	0.75	12	18	0.5	2	18	0.5	2
19	0.75	12	19	0.625	16	19	0.625	16
20	0.75	4	20	0.625	16	20	0.625	16
21	0.875	8	21	0.625	16	21	0.625	16
22	1.0	1	22	0.625	8	22	0.625	8
—	—	—	23	0.75	16	23	0.75	16
—	—	—	24	0.75	4	24	0.75	4
—	—	—	25	0.75	4	25	0.75	4
—	—	—	26	0.75	4	26	0.75	4
—	—	—	27	0.875	8	27	0.875	8
—	—	—	28	1.0	1	28	1.0	1

表 2 ZnO 和 MgO 三种相结构的晶格参数和禁带宽度

Table 2 Lattice parameters for three ZnO and MgO phase structures

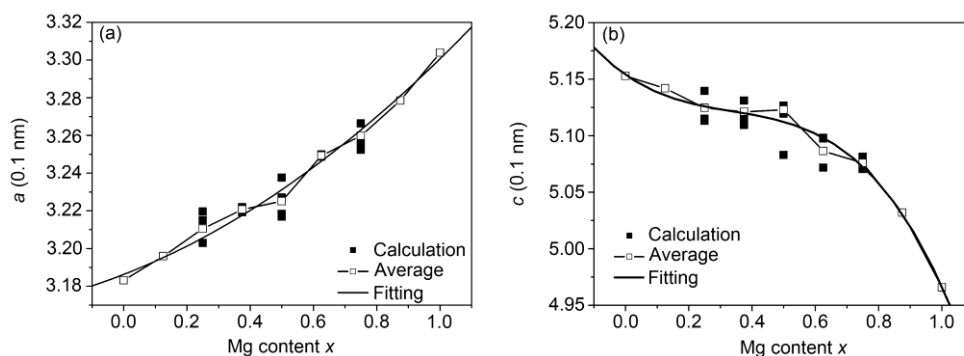
化合物	相结构	a (0.1 nm)	c (0.1 nm)	u (0.1 nm)	禁带宽度 (eV)
ZnO	wz-ZnO	3.183	5.152	0.382	0.80
	zb-ZnO	4.270	—	—	—
	rs-ZnO	4.209	—	—	1.08
MgO	wz-MgO	3.304	4.966	0.385	3.43
	zb-MgO	4.302	—	—	—
	rs-MgO	4.206	—	—	4.55

$0.431x^3$. 从数值上看, Mg 掺杂所引起的晶格常数变化比 Cd 掺杂小很多, 可归因为 Mg 有着与 Zn 接近的原子半径. 但是, 与 Cd 掺杂不同的是, Mg 掺杂导致的晶格常数 a 和 c 的变化有着相反的规律, 意味着 MgO 的成键属性对晶格常数也存在一定的影响. 合金晶格常数随 Mg 含量的变化说明 Mg 的掺入导致纤锌矿结构的 ZnO 在(100)和(010)晶面上承受着张应力, 而沿着 c 轴(001)方向承受着压应力, c 与 a 的比值偏离

了纤锌矿结构的理想值 1.61. 此外, 我们可以注意到, 不等价构型的晶格常数之间仍然存在着较大的差别, c 和 a 的离散程度都比较高, 这主要取决于所选取的超胞.

3.2 Mg 掺杂对 $wz\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金带隙的影响

Mg 掺杂 ZnO 形成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的主要目的是通过调节控制 Mg 浓度调节 ZnO 到合适的禁带宽度. 考

图1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金晶格常数(a) 随 Mg 含量变化关系, (b) c 随 Mg 含量的变化关系Figure 1 Lattice parameters of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy. (a) Dependence of a -axis on Mg concentration, (b) dependence of c -axis on Mg concentration.

考虑到密度泛函计算对禁带宽度的低估, 唐鑫等人^[17]在剪刀算子技术的基础上, 提出了合金的禁带宽度修正公式:

$$E_g^{\text{EXP}} = E_g^{\text{CAL}} + (1-x)\Delta^{\text{ZnO}} + x\Delta^{\text{MgO}}. \quad (3)$$

(3)式中的 Δ^{ZnO} 与 Δ^{MgO} 分别是 ZnO , MgO 的实验值与计算值 E_g 之间的差值. 为了与实验结果进行更好的比较, ZnO 的禁带宽度选择 3.42 eV, 而纤锌矿 MgO 的禁带宽度采用 Janotti 等人^[18]的理论预测值 6.34 eV. 图 2 是 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的禁带宽度随着 Mg 的含量的变化关系, 经过修正后的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的带隙与实验变化规律是相同的. 随着 Mg 含量的增加, 禁带宽度的变化遵循一般合金所遵循的抛物线性质, 即

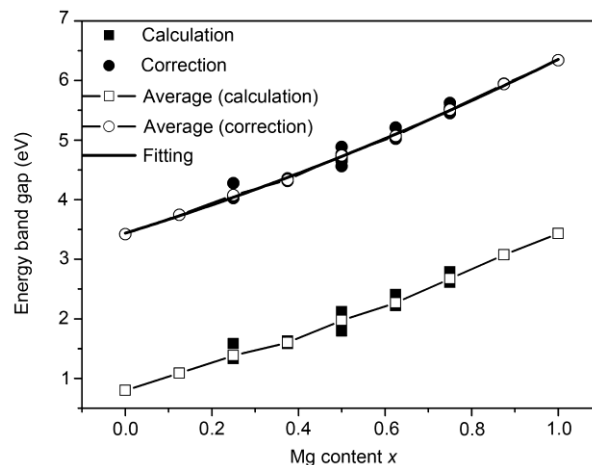
$$E_g = 3.43 + 2.24x + 0.68x^2. \quad (4)$$

这一结果与唐鑫没有考虑掺杂构型的计算结果 $E_g = 3.42 + 2.52x + 0.07x^2$ 比较接近, 但是二次项系数相差较大, 主要是因为唐鑫的计算没有考虑掺杂构型, 而且所计算的合金范围较小. 与实验结果比较, Matsumoto 等人^[19]发现, 在 Mg 含量在 0%–19% 范围内, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的带隙基本满足线性变化规律, $E_g = 3.27 + 2.00x$, 其中函数的一次项系数与我们的理论计算结果基本吻合. Chang 等人^[20]的实验结果中的带隙是遵循抛物线变化规律, 带隙弯曲参数为 0.72, 与我们的理论计算结果 0.68 一致, 充分表明我们的理论修正公式完全符合实验所体现出的规律. 能带变宽的主要原因是 ZnO 属于强关联体系, Zn 的 3d 轨道与 O 的 2p 轨道发生较强的相互作用, Mg 掺入后由于 Mg 的最外层没有 d 电子, Zn 与 O 之间的相互作用会减弱导致带隙展宽. 不同的 Mg 掺杂构型对 ZnMgO 合金的带隙宽度也有一定影响. Sadofev 等人^[21]采用

分子束外延方法制备了 $\text{Zn}_{0.86}\text{Mg}_{0.14}\text{O}$ 合金薄膜, 发现 ZnMgO 合金相的荧光峰比纯 ZnO 相明显展宽, 半峰宽约为 0.1 eV, 与我们计算的 Mg 含量为 25% 时带隙离散 0.25 eV 较接近, 说明掺杂构型是荧光光谱宽化的重要原因.

3.3 Mg 掺杂对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相结构稳定性的影响

从结构稳定性上看, MgO 与 ZnO 有着不同的稳定相结构. 因此 MgO 的掺入将导致结构相变的发生. 图 3 是纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金与熔岩矿和闪锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成焓随 Mg 含量的变化. 从图中可以看出, 当 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中 Mg 的含量达到 37.5% 时, 纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成焓开始高于

图2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金带隙随 Mg 含量的变化关系Figure 2 Energy band gaps of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy as a function of Mg concentration.

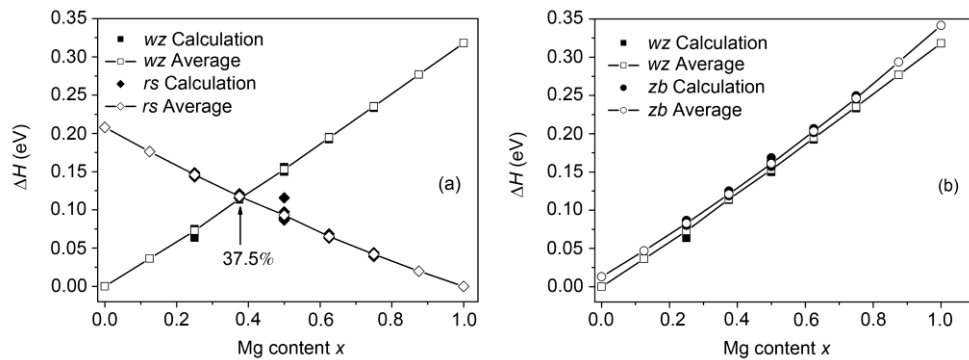


图 3 (a) 纤锌矿和熔岩矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金形成焓随 Mg 含量的变化, (b) 纤锌矿和闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金形成焓随 Mg 含量的变化

Figure 3 (a) Mg-content dependence of formation enthalpies for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ with rs - and wz -structures, (b) Mg-content dependence of formation enthalpies for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ with zb - and wz -structures.

熔岩矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金, 说明此时纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金不再是稳定的结构相, 将发生纤锌矿向熔岩矿的结构转变, Kim 等人^[22]在没有考虑掺杂构型情况下的计算结果同我们考虑掺杂构型计算结果趋于一致, 我们的结果也与实验结果^[20]是吻合的. 另外, 我们注意到掺杂构型对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成焓影响没有对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的大, 因此 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的结构相变不是来源于构型对其振动熵的贡献, 而是电子结构对合金形成焓的影响. 通过比较铅锌矿和闪锌矿结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金形成焓可以发现, 与纯 ZnO 类似, 纤锌矿合金的形成焓始终低于闪锌矿, 因此, 闪锌矿结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金属于亚稳相. 在正常的热力学条件下, 闪锌矿结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相是不会形成的. 但由于二者的形成焓差异较小, 在特殊的条件下, 可以形成闪锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相.

4 结论

采用晶体空间群对称操作及周期性平移条件找到了纤锌矿、闪锌矿和熔岩矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中的不等价掺杂构型及其简并度, 并对其性质进行了第一性原理计算. 计算结果表明: 纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中, 随着 Mg 含量的增加, 晶格常数不遵循 Vegard 定律, 不等价构型导致晶格参数存在比较大的差异; 经过修正后的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金禁带宽度遵循抛物线形变化规律 $E_g = 3.43 + 2.24x + 0.68x^2$; 不同掺杂构型禁带宽度的差异影响是荧光光谱宽化的主要起源. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中 Mg 的含量达到 37.5% 时, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金开始由纤锌矿向熔岩矿结构转变, 而闪锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金始终处于亚稳相结构状态. 二者较小的形成焓差异说明, 在特殊的生长条件下, 可以形成闪锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金相.

参考文献

- 1 Liu Z W, Fu W J, Liu M, et al. Scaling behavior and coarsening transition of annealed ZnO films on Si substrate. *Surf Coat Technol*, 2008, 202: 5410–5415
- 2 Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO material and device. *J Appl Phys*, 2005, 98: 041301
- 3 Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nat Mater*, 2005, 4: 42–46
- 4 Sanati M, Hart G L W, Zunger A. Ordering tendencies in octahedral MgO-ZnO alloys. *Phys Rev B*, 2003, 68: 155210
- 5 Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI wide gap semiconductor alloy. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(19): 2466
- 6 Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, et al. Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1237–1239
- 7 Kogure T, Bando Y. Formation of ZnO nanocrystals in the cubic phase was reported by electron-beam induced oxidation of ZnS surfaces during TEM observations. *J Electron Microsc*, 1993, 47: 7903

- 8 Ashrafi A B M A, Ueta A, Avramescu A, et al. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(5): 550–552
- 9 Kim S K, Jeong S Y, Cho C R. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 562–564
- 10 Lee G H, Kawazoe T, Ohtsu M. Room temperature near-field photoluminescence of zinc-blend and wurtzite ZnO structures. *Appl Surf Sci*, 2005, 239(3-4): 394–397
- 11 Sun C W, Xin P, Ma C Y, et al. Optical and electrical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ films grown on Si substrates by reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 181923
- 12 Pu C Y, Zhang Q Y, Tang X, et al. First principles study on the electronic structures and structural stability of Cd-doped ZnO (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2011, 60(3): 037101 [濮春英, 张庆瑜, 唐鑫, 等. 掺Cd氧化锌的电子结构及相结构稳定性的第一性原理研究. *物理学报*, 2011, 60(3): 037101]
- 13 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169
- 14 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B*, 1964, 136: 864–871
- 15 Fan X F, Sun H D, Shen Z X, et al. A first-principle analysis on the phase stabilities, chemical bonds and band gaps of wurtzite structure $\text{A}(x)\text{Zn}(1-x)\text{O}$ alloys (A=Ca, Cd, Mg). *J Phys-Condens Matter*, 2008, 20: 235221
- 16 Chen X H, Kang J Y. The structural properties of wurtzite and rocksalt $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. *Semicond Sci Technol*, 2008, 23: 025008
- 17 Tang X, Lu H F, Zhao J J, et al. Study on the doping stability and electronic structure of wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ alloys by first-principle calculations. *J Phys Chem Solids*, 2010, 71: 336–339
- 18 Janotti A, Segev D, Van de Walle C G. Effects of cation d states on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide wide-band-gap semiconductors. *Phys Rev B*, 2006, 74: 045202
- 19 Matsumoto Y, Murakami M, Jin Z W, et al. Combinatorial laser molecular beam epitaxy (MBE) growth of Mg-Zn-O alloy for band gap engineering. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: L603–L605
- 20 Chang Y S, Chien C T, Chen C W, et al. Structural and optical properties of single crystal $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanorods: Experimental and theoretical studies. *J Appl Phys*, 2007, 101: 033502
- 21 Sadofev S, Schärfer P, Fan Y H, et al. Radical-source molecular beam epitaxy of ZnMgO and ZnCdO alloys on ZnO substrates. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 201923
- 22 Kim Y S, Lee E C, Chang K J. Stability of wurtzite and rocksalt MgZnO alloys. *J Korean Phys Soc*, 2001, 39: S92–S96

First principles study the phase structure stability of wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy

PU ChunYing^{1*}, ZHOU DaWei¹, WANG Zhuo¹, ZHANG QingYu² & LI ChunPing³

¹ College of Physics and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China;

² Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics and Opto-electronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

³ Foundation of Physics Teaching and Research Section, Chinese People's Liberation Army Air Force Aviation University, Changchun 130024, China

The VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) that based on the density-functional theory (DFT) method combined with local density approximation (LDA) is used to calculate the lattice parameters, band gap, and formation enthalpy of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy taking all the doping configurations into account. The calculation results indicate that the average parameters of wurtzite (wz) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy, a and c , don't follow the Vergard's law. With increasing the Mg content, the band gap is increased and the variation of band gap can be fitted by $E_g=3.43+2.24x+0.68x^2$, which is in agreement with the experimental results. The difference of E_g values in different doping configurations is the main reasons to widen the photoluminescence spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy. By comparing the formation enthalpy of wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ with those of zinc blende and rocksalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys, we find that the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy will transit from wurtzite phase into rocksalt beyond $x=37.5\%$ and wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ phase can be coexistence with that phase of zinc blende $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys at special growth condition.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy, doping configurations, structure stability

PACS: 71.20.Be, 71.15.Mb, 71.15.Dx

doi: 10.1360/132012-839