

Be 掺杂纤锌矿 ZnO 电子结构的第一性原理研究*

唐 鑫¹⁾ 吕海峰²⁾ 马春雨¹⁾ 赵纪军³⁾ 张庆瑜^{1)†}

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

2) 中国科学院计算机网络信息中心, 北京 100080)

3) 大连理工大学高科技研究院, 大连 116024)

(2008 年 4 月 9 日收到, 2008 年 7 月 22 日收到修改稿)

采用密度泛函理论结合投影缀加波方法, 对 Be 掺杂导致 ZnO 禁带宽度增加的机理进行了研究. 通过对掺杂前后电子能带结构、总态密度以及分态密度的计算和比较, 发现导带底 (CBM) 是由 Be 2s 电子与 Zn 4s 电子共同控制; 而 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 价带顶 (VBM) 始终由 O 2p 电子占据. 随着掺杂量的增加, 决定带隙宽度的 CBM 的位置上升, 同时 VBM 的位置下降, 从而导致了带隙的变宽, 出现了蓝移现象. 此外, Be 掺杂会使晶胞发生压缩, 这种压应变也是导致 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度变宽的原因之一.

关键词: 密度泛函理论, 电子结构, Be 掺杂 ZnO

PACC: 7115M, 7115H

1. 引 言

ZnO 作为新一代的宽带半导体材料, 具有优异的光学、电学以及压电性能, 在发光二极管、光探测器、电致荧光器件、透明导电薄膜、气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用^[1-3]. 自从 1997 年 Tang 等^[4]报道了 ZnO 薄膜的近紫外受激发射现象以后, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点. 目前, 人们主要致力于以 ZnO 薄膜为基础的光电器件的制备, 而制备的前提就是实现 ZnO 能带的调制. 实验研究^[5-7]发现, 在 ZnO 中掺入 Mg 可以形成 $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 三元合金. 随着 Mg 含量的增加, $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 禁带宽度变大, 引起蓝移效应. 因此通过控制合金中 Mg 的含量, 可以在蓝光-紫外光波段内有效地调节 ZnO 的禁带宽度. 然而, ZnO (B4) 和 MgO (B1) 有着不同的晶格结构, 当 Mg 含量 y 达到一定程度 ($y \geq 0.36$), $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 三元合金会出现偏析.

为了避免 ZnO 掺杂过程中偏析的出现, 最近开始使用 Be 代替 Mg, 以获得增大禁带的效果. 这主要是因为 BeO 的禁带宽度为 10.6 eV, 且有着与 ZnO 一

样的晶格结构. 在实验方面, Ryu 等^[8]采用混合束沉积 (hybrid beam deposition) 的方法, 已经成功地在 c 轴取向 Al_2O_3 基底上生长出了 BeZnO 合金. 此后, 他们还制备了 ZnO/BeZnO 量子阱的发光二极管^[9]. 在理论方面, 人们通过计算对 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金结构以及电子属性^[10, 11]进行了深入的探讨. 尽管对于 Be 掺杂 ZnO 的研究已经开展了数年, 取得了许多成果, 但仍有许多问题亟待解决, 例如 Be 掺杂导致的蓝移效应的起因. 目前针对这个问题的研究相对较少, 而且也没有从 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 电子结构角度上对这个效应进行详细的讨论. 而对于掺杂 ZnO 的电子结构, 通常采用第一性原理计算进行讨论, 大量的报道已经证明其能成功描述掺杂后的电子结构^[12, 13]. 因此, 本文从第一性原理出发, 采用超原胞模型计算了 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的电子结构随 Be 掺杂量 x 的变化, 并分析了应变对 ZnO 能带的影响, 从理论上对蓝移效应进行了分析.

2. 模型构建与计算方法

本文计算中采用纤锌矿结构 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 的超原

* 国家自然科学基金 (批准号: 10605009, 10774018), 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2007CB616902) 和中国科学院知识创新工程青年人才项目 (批准号: 0714061A01) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

胞模型,如图 1 所示.超原胞模型由 8 个 ZnO 单胞组成,每个单胞包含 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子,一共 32 个原子.当其中一个 Zn 原子被 Be 原子取代时,形成 $\text{Be}_{0.0625}\text{Zn}_{0.9375}\text{O}$ 三元合金.改变超原胞中取代 Zn 原子的 Be 原子数,就可以得到不同 Be 掺杂量的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元合金($x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$).

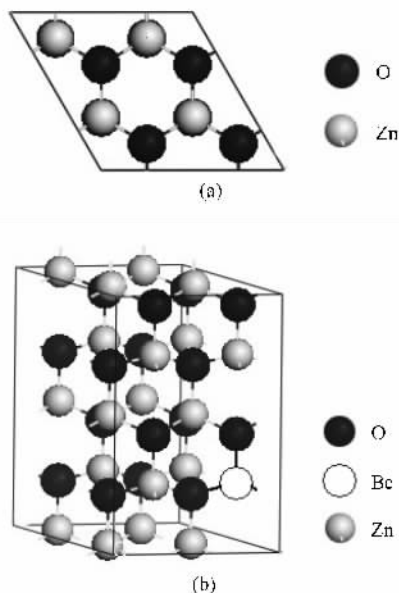


图 1 包含 1 个 Be 掺杂原子的 $\text{ZnO}(2 \times 2 \times 2)$ 超原胞模型
(a)俯视图 (b)侧视图

本文的第一性原理计算采用的是密度泛函理论(DFT)^[14]结合投影缀加波(projector augmented wave, 简记为 PAW)^[15-17]方法的 VASP 软件包^[18].电子和电子之间的交换关联势采用广义梯度近似(GGA)^[19]的 PW91 泛函^[20]进行处理.平面波的截断能量为 650 eV,全布里渊区的求和使用 $7 \times 7 \times 4$ 的 Monkhorst-Pack 型 k 点网格^[21, 22].测试计算表明,进一步增加平面波截断能量和 k 点数目对计算结果影响可以忽略.当系统总能量变化稳定在 $1.0 \times$

10^{-5} eV 内时,电子结构的自洽场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 0.01 eV 时,弛豫过程结束.此外,在计算的过程中, O 2s 2p, Zn 3d 4s 和 Be 2s 电子被当做价电子处理,价电子与原子芯之间的相互作用以 PAW 势描述.

3. 结果及讨论

3.1. ZnO, BeO 结构优化和电子结构

首先,对纤锌矿结构的 ZnO, BeO 单胞进行了结构优化,结果如表 1 所列.表 1 同时还给出了文献[23—27]的实验值和理论计算值.计算所得的 ZnO 晶格常数为 $a = 0.328$ nm, $c = 0.5297$ nm,与实验值^[23]的偏差仅为 1% 左右.分子结合能为 7.527 eV,也与实验值^[23]符合很好.此外,本文对 BeO 的计算结果也与前人的理论计算值^[27]是一致的.这说明本文所采用的计算方法和计算中所选取的参数设置是可靠的.

根据优化后的晶体结构,我们计算了纤锌矿结构的 ZnO, BeO 的态密度(DOS)以及能带结构.图 2 为 ZnO 的电子总态密度(TDOS)、分态密度(PDOS)分布和能带结构.由图 2(a)可知, ZnO 的禁带宽度最窄处出现在 Γ 点,为直接带隙.在 Γ 点,价带顶(VBM)与导带底(CBM)之间带隙宽度为 0.752 eV,与其他 DFT 的计算值(文献[24]为 0.73 eV,文献[28]为 0.80 eV)是一致的,但这些理论值与实验值(3.37 eV)相比明显偏小.一般认为,导致计算结果偏差的原因主要是采用基于 GGA 的 DFT 对电子与电子之间的交换关联作用处理不足引起的^[29].由于本文更多关注的是在不同掺杂量下带隙的相对变化规律,而且计算体系和计算的参数都相同,不同的只

表 1 结构优化后 ZnO 和 BeO 单胞的晶格常数以及 ZnO 或 BeO 分子结合能与实验值和其他理论计算值的比较

	a/nm	c/nm	c/a	分子结合能/eV	资料来源
ZnO	0.3280	0.5297	1.615	7.53	本文
	0.3258	0.5220	1.602	7.52	文献 23 实验值
	0.3283	0.5309	1.617	7.20	文献 24 理论值
	0.3292	0.5292	1.608	7.69	文献 25 理论值
BeO	0.2708	0.4396	1.629	6.20	本文
	0.2698	0.4376	1.622	—	文献 26 实验值
	0.2714	0.4413	1.626	6.36	文献 27 理论值

是掺杂量,因此尽管计算的绝对值与实际有偏差,但是使用 GGA 得到的禁带宽度变化规律还是可信的.目前,对于带隙变化问题,GGA 已经成为最常用的方法之一^[30].

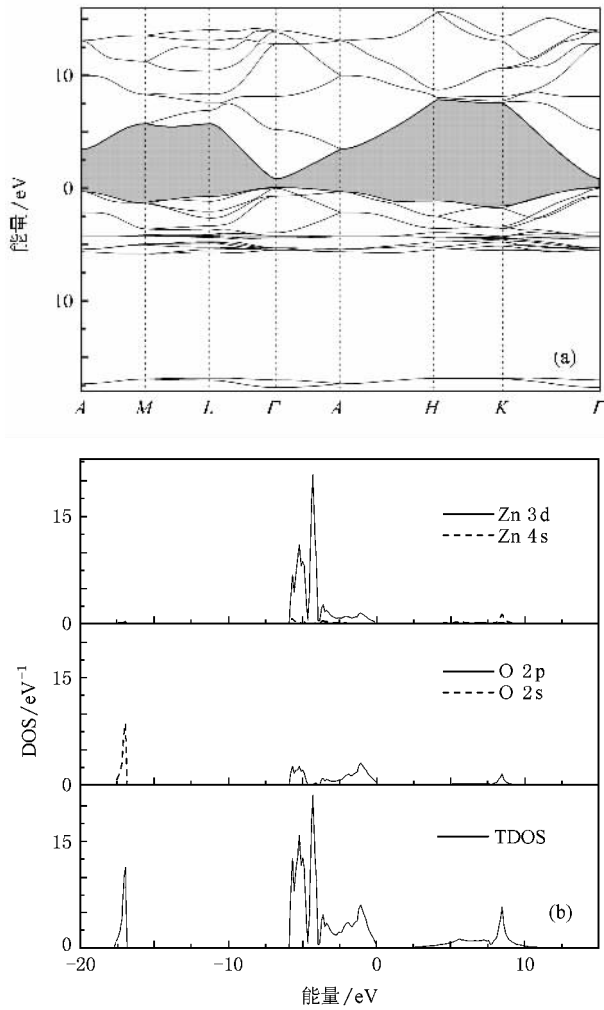


图2 纤锌矿 ZnO 的能带结构以及 DOS 设置 ZnO 的 VBM 为能量零点.(a) ZnO 的能带结构,阴影部分为禁带 (b) ZnO 的 PDOS 以及 TDOS

结合图 2 中的 TDOS 以及 Zn 和 O 的 PDOS 可以发现,ZnO 的价带最底部由 O 2s 电子占据,在高能区则主要由 Zn 3d 电子和 O 2p 电子杂化而成.Zn 3d 电子主要分布在 $-5.82 \sim -4.02$ eV 的能量区间;O 2p 电子主要分布在 $-3.02 \sim 0$ eV 的区间,即 VBM 主要由 O 2p 电子主导.导带主要是由 Zn 4s 电子占据,CBM 的位置自然取决于 4s 电子的最低能量.所以 ZnO 的带隙宽度主要由 O 2p 电子和 Zn 4s 电子所决定.

计算得到的 BeO 的能带结构、TDOS 以及 PDOS

如图 3 所示.与 ZnO 相比,BeO 同样为直接带隙,VBM 和 CBM 都出现在 Γ 点,带隙宽度为 7.638 eV,小于实验值(10.6 eV).这同样是由于 GGA 的 DFT 计算过低地估计了能带宽度.与其他的 DFT 理论计算结果(文献 27]为 7.44 eV,文献 31]为 7.54 eV)相比,本文的计算值还是大致合理的.

对计算得到的 ZnO 与 BeO 的能带结构进行比较后可以发现,在 BeO 中各个特征 k 点的 CBM 的能量值相差不大,分布比较平滑,特别是在 Γ 点的 CBM 附近,其曲率较 ZnO 的 CBM 小很多,这意味着 BeO 有更大的有效电子质量.而在价带,BeO 的分布和 ZnO 的分布是相似的,只是 BeO 中没有 d 电子的分布.而从 DOS 上看,VBM 和 CBM 分别由 O 2p 电子和 Be 2s 电子占据.此外,在价带中还有部分 Be 2p 电子,这主要是由于 BeO 中存在的 p-p (Be 2p 电子与 O 2p 电子)相互作用^[32]导致的.

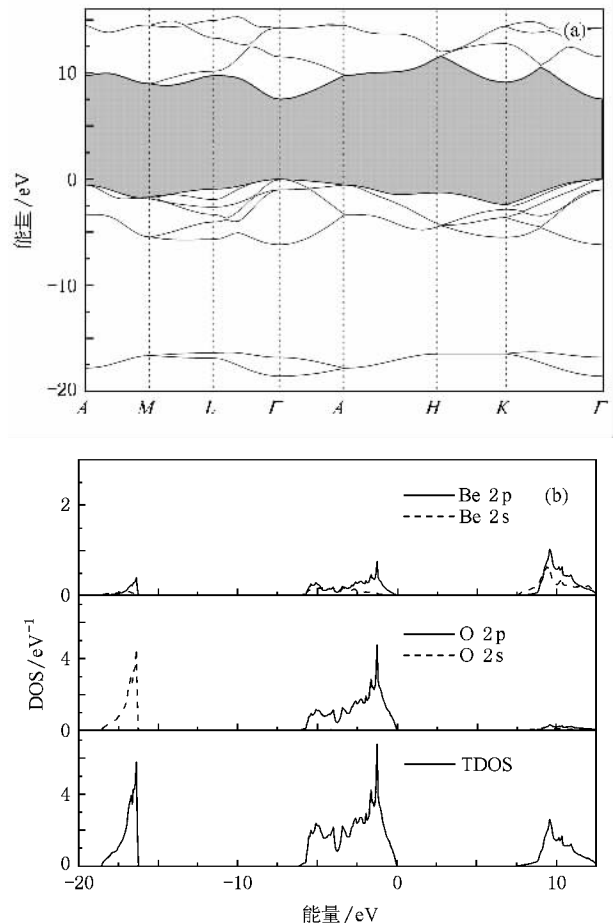


图3 纤锌矿 BeO 的能带结构以及 DOS 设置 BeO 的 VBM 为能量零点.(a) BeO 的能带结构,阴影部分为禁带 (b) BeO 的 PDOS 以及 TDOS

3.2. Be 掺杂 ZnO 的电子结构

实验上观察到 Be 掺入 ZnO 后, 禁带带隙变宽. 要理解这种能带变化的根本原因, 需要对掺杂后的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元合金的电子结构进行细致分析. 首先分别对不同掺杂量的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25$) 的晶体结构和原子位置进行了结构弛豫, 然后考察它们的禁带宽度和电子结构的变化. 图 4 是本文计算的禁带宽度值与文献 [8] 实验值的比较. 由图 4 可以看出, 尽管 DFT 会产生计算误差, 不过在变化趋势和曲线斜率上, 本文的结果和实验结果还是一致的.

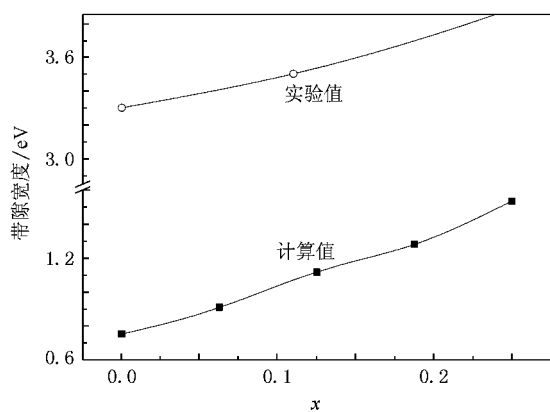


图 4 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度的计算值和实验值

带隙的变化归根结底是掺杂后 CBM 和 VBM 的变化, 因此, 要探讨禁带宽度变小的原因, 需要具体地分析 CBM 和 VBM 的能量位置随着掺杂量 x 的变化. 但是由于本文计算中使用的赝势方法, 在不同掺杂量下计算出来的 VBM 绝对能量值没有直接的可比性. 因此, 要建立不同掺杂量下 VBM 之间的联系, 需要借助全电子计算. 这里, 我们使用 DMol³ 软件包^[33]对上述 VASP 计算弛豫得到的结构, 使用相同的 k 点数和 DNP 基组进行全电子计算. 通过全电子计算, 可以得到不同掺杂量下 VBM 相对于真空能级的能量. 图 5(a) 是 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ZnO 和 BeO 的 VBM 相对真空能级的位置示意图. 从图 5(a) 可以发现, 尽管 ZnO 和 BeO 的 VBM 都是由 O 2p 电子控制, 但是 BeO 的 VBM 却低于 ZnO 的 VBM. 若以纯 ZnO 的 VBM 为参照零点, 结合上述赝势计算中得到的带隙宽度, 可以描绘 CBM 和 VBM 随 Be 掺杂量的变化, 如图 5(b) 所示.

由图 5 可知, CBM 的升高和 VBM 的下降导致了

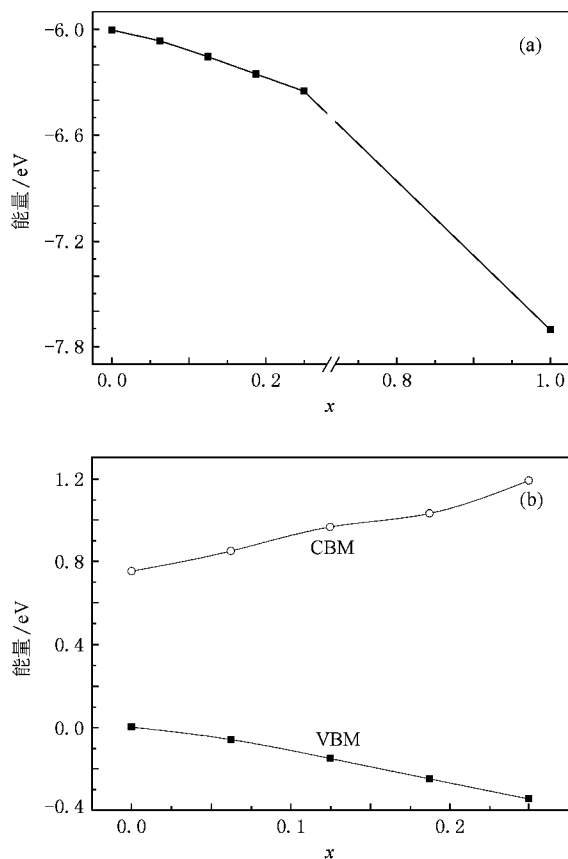


图 5 不同 Be 掺杂量下 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的 VBM 及 CBM 的相对能级位置 (a) $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ZnO 和 BeO 的 VBM 相对真空能级的位置示意图, 设置真空能级为能量零点 (b) CBM 和 VBM 随掺杂量的变化, 设置 ZnO 的 VBM 为能量零点

Be 掺杂 ZnO 带隙变宽. 对于 CBM 的上升, 可以认为是由于 Zn 4s 电子与 Be 2s 电子的杂化效应引起的. 当 Zn 原子和 O 原子结合形成 ZnO 晶体时, Zn 4s 电子与 O 2p 电子相互作用, 形成类 p 的成键和类 s 的反键. 成键向低能方向移动, 反键向高能方向移动, 从而形成带隙. 当掺杂 Be 后, 由于 Be 2s 电子有着更高的能量, 这样会使得由 Zn 4s 电子和 Be 2s 电子一起组成的导带向高能移动. 因此 Be 的掺入势必导致 CBM 能量的显著上升.

而对于 VBM 的下降, 本文运用分子轨道理论进行讨论. 图 6 为 ZnO, BeZnO 合金以及 BeO 的轨道能级相互作用图. 由于阴离子的 p 电子和阳离子的 s 电子之间的杂化能级出现在价带的低能态, 对 VBM 的影响不大, 所以这里没有给出阳离子的 s 电子情况. 在 BeO 中, 其结构为纤锌矿结构, 每个 Be(O) 原子周围都存在呈四面体分布的四个 O(Be) 原子. 在四面体结构中, O 2p 电子会和 Be 2p 电子成键, 形成

成键 (Γ_{15v} 即为 VBM)和反键(导带中的 Γ_{15c}),这也是为什么在价带中存在 Be 2p 电子的原因,如图 3 (b)所示.而对于 ZnO,除了有 p-p 相互作用外,由于 Zn 有 3d 电子的存在,还存在 p-d 相互作用.这种 p-d 相互作用也被称为 p-d 排斥效应^[32],是专门用于描述纤锌矿和闪锌矿结构中阳离子的 d 电子和阴离子的 p 电子之间相互作用对 VBM 以及带隙等影响的理论.在 ZnO 晶体中,Zn 原子周围的 4 个 O 原子呈四面体结构分布,因此 Zn 的 3d 轨道会分裂成对称性分别为 e 和 t_2 的轨道. e 轨道分布在 -4.3 eV 左右,不参与成键,如图 2(b)所示, e 轨道的分布比较局域化. t_2 轨道电子会和 O 2p 电子杂化,分裂成两个能级,一个是价带底部的,另一个与 p-p 成键一起

组成 Γ_{15v} ,从而决定 VBM 的能量高低.p-p 相互作用使 Γ_{15v} 向低能方向移动,而 p-d 相互作用使 Γ_{15v} 向高能方向移动.当 Be 掺杂后,由于 Be 没有 d 电子,会减弱 p-d 相互作用,因此 VBM 会降低.图 7 为 $Be_{0.25}Zn_{0.75}O$ 的 TDOS 分布,由于 O 2s 电子并不参与杂化,所以在图中没有显示.由图 7 可知, $Be_{0.25}Zn_{0.75}O$ 的 VBM 如图 6 所描述的那样,降低到 -0.35 eV (以 ZnO 的 VBM 为能量零点),同时禁带宽度增大为 1.53 eV. e 轨道和 VBM 位置(图 7 中箭头处)也都向低能方向移动,分别由未掺杂时的 -4.3 和 -6.0 eV 降低到 25% Be 掺杂时的 -4.6 和 -6.4 eV,这应该也是由于 p-p 相互作用增加导致的结果.

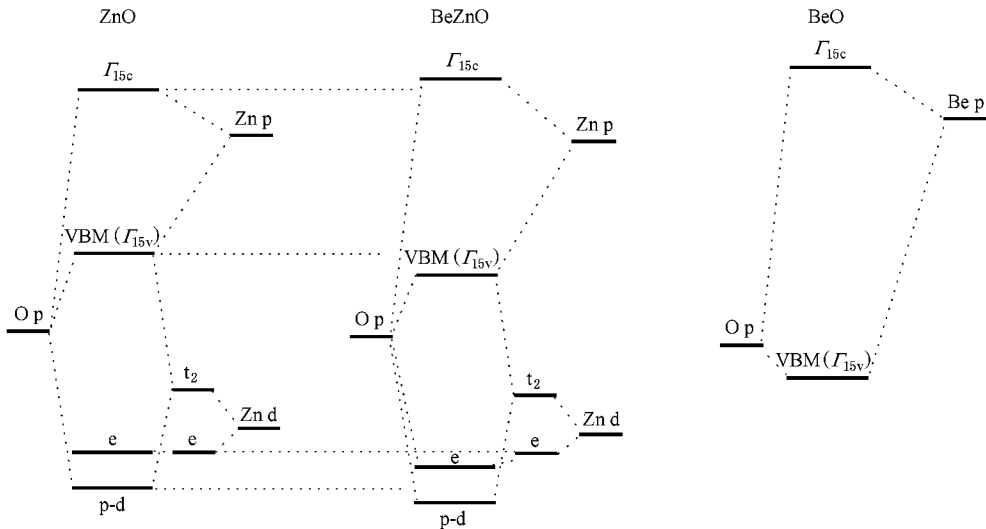


图 6 ZnO, BeZnO 合金和 BeO 的能级相互作用

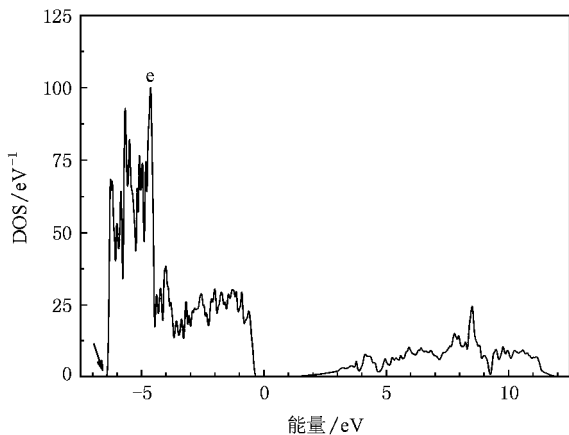


图 7 $Be_{0.25}Zn_{0.75}O$ 的 TDOS 分布 设置 ZnO 的 VBM 为能量零点

我们还具体分析了价带中 Zn 3d 电子和 O 2p 电子随 Be 含量 x 的变化.图 8 是平均每个 Zn 原子和 O 原子的 PDOS.从图 8 可以发现, e 轨道的 Zn 3d 电子正如图 6 所描述的一样,随 Be 的含量增加会向低能态移动.同时还可发现, e 轨道的局域化程度也在降低,这主要是由于 Be 的离子半径较小,掺入后会导致大的晶格畸变,改变了原来的正四面体结构,从而使原来非成键的 e 轨道也参与成键.在价带高能部分的 O 2p 电子,同样由于与 Be 2p 电子的杂化,也变得非局域化.因此通过价带的 PDOS 分析可知, $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的各电子 DOS 分布都会随着 Be 含量 x 的增加而变得非局域化,这必将会引起光学属性(如介电常数等)的变化.

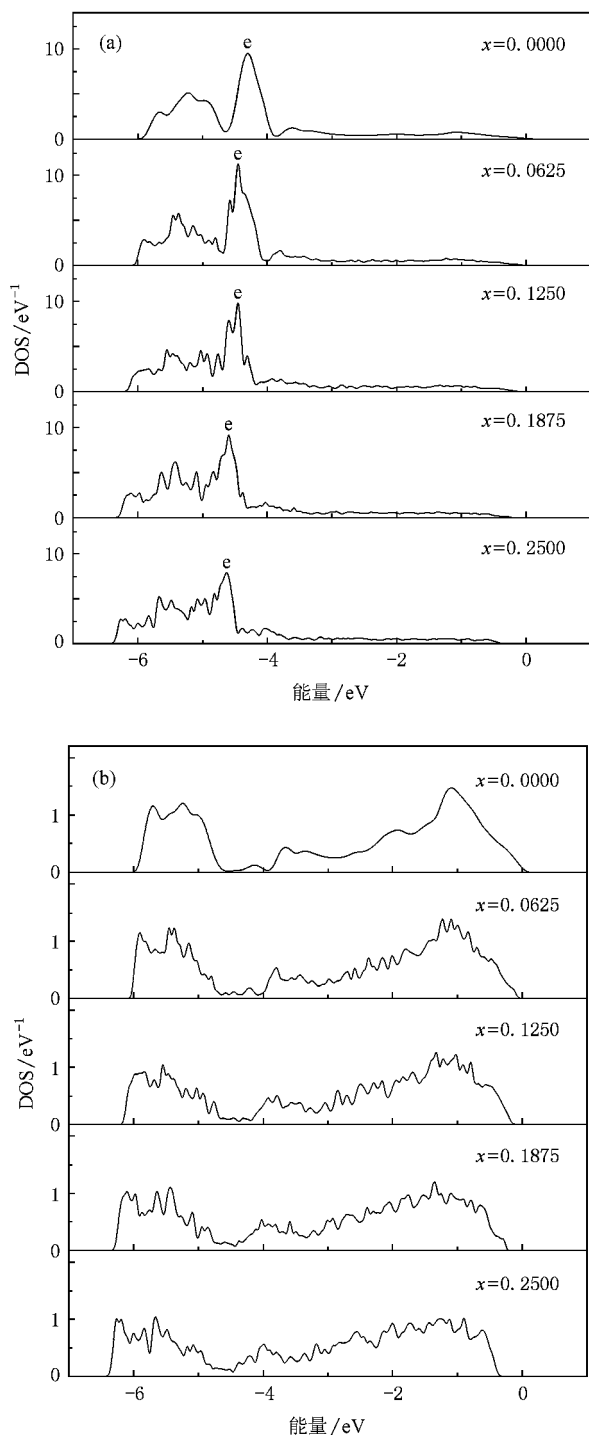


图 8 随着 Be 含量增加, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金中各个轨道电子分布的变化. 设置 ZnO 的 VBM 为能量零点. (a) 平均每个 Zn 原子的 3d 电子的 PDOS (b) 平均每个 O 原子的 2p 电子的 PDOS

3.3. 应变对 ZnO 能带的影响

由于 Be 离子的半径比 Zn 离子半径小, 因此当 Be 掺杂后必然会引起晶格常数的减小, 实验结果^[8]

已经证明了这一点. 图 9(a) 所示是本文计算的晶格常数随 Be 掺杂量 x 的变化.

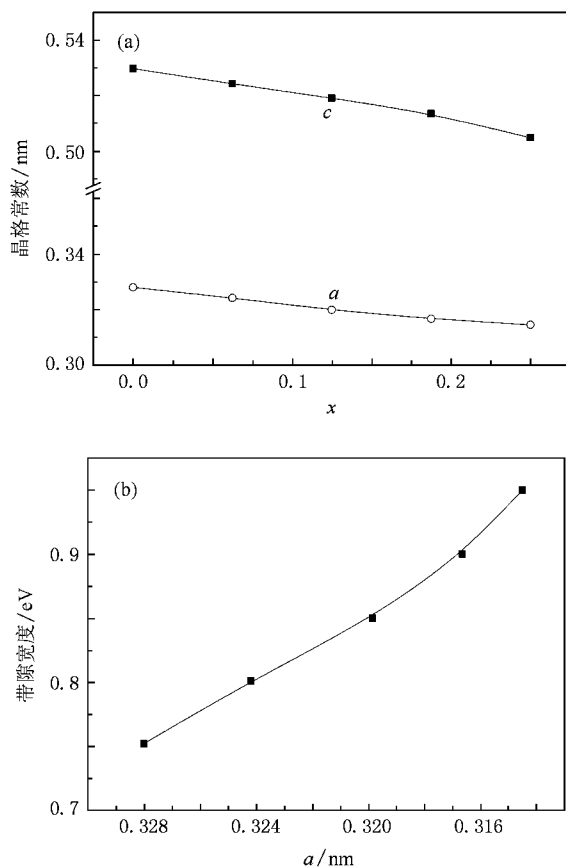


图 9 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金中晶格常数随 Be 掺杂量 x 的变化以及晶格应变对纯 ZnO 带隙宽度的影响 (a) 晶格常数随 Be 掺杂量的变化 (b) 在压应变条件下(与 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶格常数相同) 纯 ZnO 晶体的禁带宽度

从图 9(a) 可以看出, 随 Be 掺杂量 x 的增加, 晶格常数 a 和 c 都有不同程度的减小. 而理论计算曾经证明^[25], 外应力对 ZnO 的禁带宽度是有一定影响的. 如上所述, ZnO 是 WZ 结构, 若不考虑极化作用, WZ 结构中激子 $A(\Gamma_{9v} \rightarrow \Gamma_{7c})$ ^[34] 的跃迁决定了禁带宽度. Γ_{9v} , Γ_{7c} 态的能量位置在不同的应变方向下变化是各向异性的, 其具体的变化与各个方向的弹性常数、能带的晶格场分裂以及自旋分裂有关^[35]. 但目前的实验和理论都证明^[35], ZnO 中激子 A 的能量(与禁带宽度相关)在处于压应变时变大, 而处于张应变时变小. Be 掺杂导致 ZnO 处于压应变状态, 从而对带隙的增加有一定的贡献. 图 9(b) 是压应变条件下(与 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶格常数相同) 纯 ZnO 晶体的禁带宽度. 可以看到, 随着晶格常数的变小, ZnO 的禁

带宽度呈现增加的趋势. 以 $\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 为例, 结合图 9(b) 和表 2 可以发现, 掺杂引起的应变量为 4.1%. 相同应变条件下, 纯 ZnO 的禁带宽度只有 0.950 eV, 禁带宽度增加了 0.198 eV, 此时 $\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的禁带宽度为 1.535 eV, 禁带宽度增加了 0.783 eV. 因此, 可以认为 $\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的禁带宽度的下降约有 25.3% 来源于晶格常数的变化. 从表 2 还可以看出, Be 掺杂引起应变对 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度的贡献平均保持在 28% 左右.

表 2 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金中不同掺杂量产生的应变对带隙宽度的影响

x	应变导致带隙增加量/eV	掺杂后带隙总增加量/eV	带隙增加中应变因素所占比例/%
0.0625	0.049	0.157	31.2
0.1250	0.098	0.364	26.9
0.1875	0.148	0.527	28.1
0.2500	0.198	0.783	25.3

4. 结 论

本文采用 DFT 结合 PAW 方法, 对掺杂 Be 导致 ZnO 禁带宽度增加的机理进行了研究. 通过比较掺杂前后的能带结构和 DOS 的变化发现, Be 2s 轨道电子能量高于 Zn 4s 轨道电子, 杂化后的轨道能量较原来的 Zn 4s 轨道电子有较大的上升, 因此由 s 电子控制的 CBM 相应地出现较大的上升; 而 Be 的掺杂减弱了 ZnO 中存在的 p-d 排斥效应, 致使 O 2p 轨道电子能量降低, 进而导致由其控制的 VBM 能量也下降. 对 DOS 的分析表明, BeZnO 合金的各个电子 PDOS 分布都会变得更加非局域化, 这也会引起相关光学属性发生一定的变化. 随着掺杂量的增加, 决定带隙宽度的 CBM 和 VBM 位置分别出现了上升和下降, 因此导致了带隙的变宽, 出现了蓝移现象. 此外, Be 掺杂导致晶胞发生压缩, 这种压应变也是 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度变大的一个不可忽略的原因.

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [2] Ryu Y R, Kim W J, White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **19** 419
- [3] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
- [4] Tang Z K, Wong G K L, Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [5] Makino T, Chia C H, Tuan N T, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Tamura K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1632
- [6] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
- [7] Ohtomo A, Shiroki R, Ohkubo I, Koinuma H, Kawasaki M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4088
- [8] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, Corman A B, White H W, Leem J H, Han M S, Park Y S, Youn C J, Kim W J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052103
- [9] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, White H W, Kim B J, Park Y S, Youn C J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 241108
- [10] Fan X F, Zhu Z X, Ong Y S, Lu Y M, Shen Z X, Kuo J L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 121121
- [11] Ding S F, Fan G H, Li S T, Chen K, Xiao B 2007 *Physica B* **394** 127
- [12] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [新锡联、娄世云、孔德国、李蕴才、杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [13] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐 凌、唐超群、戴 磊、唐代海、马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [14] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [15] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [16] Adolph B, Furthmuller J, Bechstedt F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125108
- [17] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [18] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [19] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [20] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [21] Monkhorst H J, Park J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [23] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, Polian A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [24] Schleife A, Fuchs F, Furthmuller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [25] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z, Hess A C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660
- [26] Hazen R M, Finger L W 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 3728
- [27] Amrani B, Hassan F E H, Akbarzadeh H 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 6216
- [28] Janotti A, Segev D, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045202
- [29] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767
- [30] Osuch K, Lombardi E B, Gebicki W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075202
- [31] Xu Y N, Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335
- [32] Wei S H, Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8958

- [33] Delley B J 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [34] Özgür Ü , Alivov Y I , Liu C , Teke A , Reshchikov M A , Doğan S , Avrutin V , Cho S J , Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [35] Langer D W , Euwema R N , Era K , Koda T 1970 *Phys. Rev. B* **2** 4005

First-principle study of electronic structure of Be-doping wurtzite ZnO^{*}

Tang Xin¹⁾ Lü Hai-Feng²⁾ Ma Chun-Yu¹⁾ Zhao Ji-Jun³⁾ Zhang Qing-Yu^{1)†}

1) *State Key Laboratory for Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)*

2) *Computer Network Information Center , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

3) *College of Advanced Science and Technology , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)*

(Received 9 April 2008 ; revised manuscript received 22 July 2008)

Abstract

Using the density-functional theory combined with the projector augmented wave method , we have investigated the electronic structure of Be-doping wurtzite ZnO. The band structure , total density of states and partial density of states of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ are presented and show that the valence band maximum (VBM) is determined by O 2p electrons and the conduction band minimum (CBM) is occupied by the hybrid Be 2s and Zn 4s electrons. The energies of CBM increase and the energies of VBM decrease with increasing Be-doping concentrations. Both effects lead to broadening of the band gap. Furthermore , it was found that Be-doping can cause compressive strain in the crystal structure , which also widens the band gap.

Keywords : density functional theory , electronic structures , Be-doping ZnO

PACC : 7115M , 7115H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10605009 , 10774018) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB616902) and the Young Researchers Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 0714061A01).

† Corresponding author. E-mail : qzhang@dlut.edu.cn