

Be 和 Ca 掺杂纤锌矿 ZnO 的晶格常数 与能带特性研究*

郑树文[†] 范广涵 章勇 何苗 李述体 张涛

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2012年2月5日收到; 2012年6月7日收到修改稿)

利用密度泛函理论平面波的赝势方法, 对 Be、Ca 掺杂纤锌矿 ZnO 的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 三元合金和 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 四元合金的晶格常数、能带特性和形成能进行计算, 结果表明: $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶格常数随 Be 掺杂量的增大线性减小, 但 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 晶格常数随 Ca 掺杂量的增大而增大。 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 能带的价带顶都由 O 2p 态电子占据, 导带底由 Zn 4s 态电子占据, 其能隙随 Be 或 Ca 掺杂量的增大而变宽。由 Be 和 Ca 共掺 ZnO 得到的 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 四元合金, 其晶格常数与 ZnO 相匹配, 能隙比 ZnO 大, 稳定性优于 $\text{Be}_{0.25}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$ 和 $\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ 合金, $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构适合制作高质量 ZnO 基器件。

关键词: 密度泛函理论, $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$, 晶格常数, 能带特性

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.20.-b

1 引言

ZnO 具有禁带宽度宽(为 3.37 eV)和激子结合能高(达 60 meV)等优良的光学和电学特性, 在紫外和蓝光发射方面很有发展前景, 所以成为近年来备受研究者重视的光电材料^[1-5]。

ZnO 作为光电器件材料, 除要获得稳定有效的 n 型和 p 型掺杂外, 还需要实现有效合适的能带调节^[6]。早几年, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ^[7-10] 和 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ^[11] 被认为能有效调节 ZnO 的能隙宽度, 从而得到学者们的重视并进行了最为深入的研究。但常温下 MgO 和 CdO 的稳定相都为岩盐, 这跟 ZnO 不同, 这样使得 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金中 Mg 和 Cd 的溶解度不高^[9-11]。相关文献^[9,10]指出, 当 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金中 Mg 掺杂量超过 0.36 时, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的物相发生转变, 由纤锌矿结构转变为岩盐结构, 从而影响了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙可调范围。常温下 BeO 跟 ZnO 都呈纤锌矿的稳定结构, 所以 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

合金比 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金更有优势。最近, Ryu 等^[12,13]通过混合束沉积(HBD)实验方法成功制备出 Be 掺杂量从 0—100% 的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜样品, 经分析, 样品的直接能隙在 3.37—10.6 eV 之间, 覆盖了紫外和深紫外区域。理论方面, 史力斌等^[14,15]利用密度泛函理论的超软赝势方法对 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金结构和电子属性进行研究。由于 Be^{2+} 的离子半径(0.27 Å^[16])比 Zn 的离子半径(0.60 Å^[17])明显要小, 故 ZnO/Be_xZn_{1-x}O 结构组成的光电器件因 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 与 ZnO 存在晶格常数失配, 造成器件质量不高, 增加器件制备的难度等问题^[9,12]。

$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 是最近三年才开始受到重视的 ZnO 三元合金, 但相关的文献报道不多。Fan 等^[17]通过理论研究了 $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的物相结构, 认为 $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的纤锌矿结构与岩盐结构相变转换点在 0.25 与 0.375 之间, 同时得到当 Ca 掺杂量在 0.375 以下时, 纤锌矿 $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数随 Ca 掺杂量的增大而增大。但熊志华等^[18]对 $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金结构的理论分析表明,

* 国家自然科学基金(批准号: 61176043)和广东省战略性新兴产业专项资金(批准号: 2010A081002005, 2011A081301003)资助的课题。

† E-mail: LED@scnu.edu.cn

$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的晶格常数随 Ca 摊杂量的增大而减小。这样的矛盾结果需要进一步的研究。

针对上述研究中存在的问题,本文将采用基于密度泛函理论的超软赝势方法对 Be 和 Ca 摊杂纤锌矿 ZnO 的晶格常数、能带特性和稳定性进行研究,期望为开展三元和四元系 ZnO 合金的应用提供理论支持。

2 模型构建与计算方法

本文计算的 ZnO 为纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 计算的模型为 ZnO ($2 \times 2 \times 1$) 超原胞, 是由 4 个 ZnO 单胞组成, 其中每个单胞包含 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子, 一共 16 个原子。当其中一个 Zn 原子被 Be 或 Ca 原子取代时, 便形成 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 或 $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 三元合金, 如图 1 所示。通过改变超原胞中取代 Zn 原子的 Be 或 Ca 原子数, 就可以得到不同 Be 或 Ca 摊杂含量的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 三元合金。对于 Be 和 Ca 共掺杂 ZnO 得到 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 四元合金的超原胞模型, 如图 2 所示, 是由模型能量最小值确定。文中计算采用的初始晶格参数为实验值^[13]。

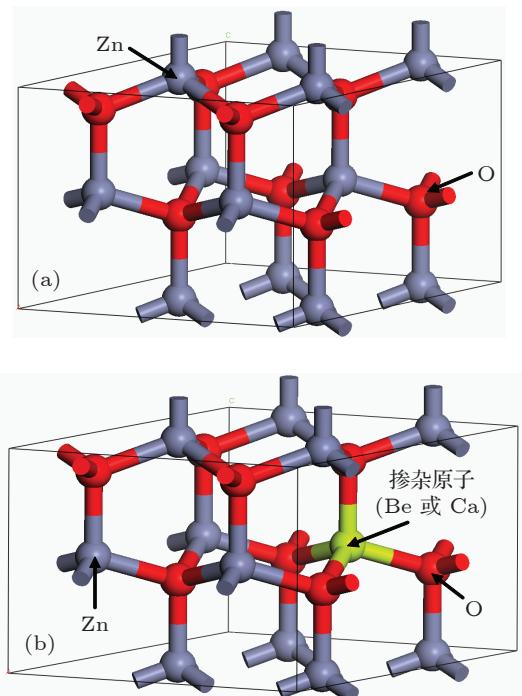


图 1 (a) 纤锌矿 ZnO 的超晶胞 ($2 \times 2 \times 1$) 结构模型; (b) 一个 Be 或 Ca 摊杂 ZnO 的超晶胞结构模型

本文的所有计算工作均由 Material studio 软件中的 Castep 模块完成。Castep 软件^[19] 是一个基于

密度泛函理论的从头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 电子与电子之间的相互作用交换和相关势由局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 进行校正, 它是目前较为流行的理论计算方法^[20]。

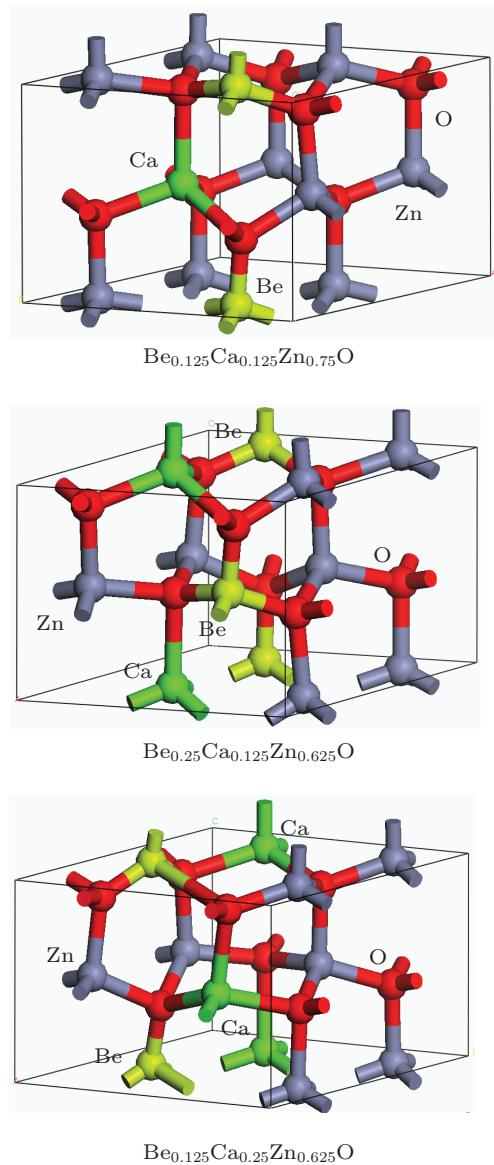


图 2 Be 和 Ca 共掺纤锌矿 ZnO 的超晶胞 ($2 \times 2 \times 1$) 结构模型

计算采用广义梯度近似 (GGA) 的 PW91 泛函^[21] 方案来处理, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展, 为减少平面波基矢个数, 本文采用超软赝势^[22] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 $\text{Zn} 3d^{10}4s^2$, $\text{Be} 2s^2$, $\text{Ca} 4s^2$ 和 $\text{O} 2s^22p^4$ 组态作为价电子处理。在倒易 k 空间中, 由于平面波截断能的选择对计算结果有明显影响, 为获得精度高的计算结果, 选取了比文献 14 更高的平面波截

断能量, 为 400 eV, 全布里渊区求和的 Monkhorst-Pack^[23]型 k 点网格为 $4 \times 4 \times 5$, 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。计算前先对 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 和 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金的晶胞和原子坐标进行优化, 模型优化采用 BFGS 算法^[24], 自洽优化参数有四个: 能量收敛精度设为 5.0×10^{-6} eV/atom; 原子间相互作用力收敛精度设为 0.01 eV/Å; 晶体内应力收敛精度设为 0.02 GPa; 原子最大位移收敛精度设为 5.0×10^{-4} Å。程序优化完成的标志是四个参数均达到或优于收敛精度。

3 结果与讨论

3.1 纤锌矿 ZnO 的结构优化与能带特性

为分析 Be 和 Ca 掺杂对 ZnO 能带特性的影响, 先对纤锌矿 ZnO 进行结构优化与计算, 结果见表 1 所示。由表 1 数据知: 计算得到 ZnO 晶格常数 $a = 3.276$ Å, $c = 5.291$ Å。该结果与实验值^[13]的偏差小于 1.63%, 位置 u 值和 c/a 以及 ZnO 能隙值也跟文献^[24–26]报道结果相一致, 这说明本文所采用的计算方法和选取的计算参数是可靠的。

表 1 结构优化后的纤锌矿 ZnO 晶格常数和能隙 E_g

$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	u	E_g/eV	文献
3.276	5.291	1.615	0.379	0.753	本文
3.249	5.206	1.602		3.37	实验 ^[13]
3.280	5.297	1.615		0.752	理论 ^[25]
3.283	5.309	1.617	0.379	0.73	理论 ^[26]
3.280	5.296	1.615	0.380	0.734	理论 ^[27]

根据优化后的 ZnO 晶体结构, 我们计算了它的电子态密度图和能带图, 如图 3 所示, 图中的价带顶定义 0 eV。由图 3(a) 的 ZnO 总电子态密度和 Zn, O 分波电子态密度图知: ZnO 的价带包括上价带 (-6 — 0 eV) 和下价带 (-18 — -16 eV) 两部分, 其中上价带主要由 Zn 3d 和 O 2p 态电子占据, 还包括少量 Zn 4s 态电子, 虽然 Zn 3d 占据的电子数 (79.41 e) 比 O 2p 电子数 (39.7 e) 要多, 但价带顶位置由 O 2p 态电子决定。对于下价带部分是由 O 2s 和 Zn 4s 态电子共同杂化占据, 表现为较强的局限性。导带部分主要由 Zn 4s4p 和少量的 O 2p 态电子占据, 但导带底位置由 Zn 4s 态电子决定。

从图 3(b) 中看出, ZnO 的价带顶和导带底都处于 Γ 点, 其能隙最小, 光跃迁最容易发生在 Γ 点, 所以说纤锌矿 ZnO 为典型的直接能带隙材料。图 3(b) ZnO 的能隙为 0.753 eV, 比实验值 3.37 eV^[13] 要小, 产生这样偏差主要源于在 GGA 或 LDA 近似下的 DFT 处理材料能带隙问题时总存在计算结果偏低的共性问题。我们的能隙结果与其他文献理论值^[24–26] 相一致。

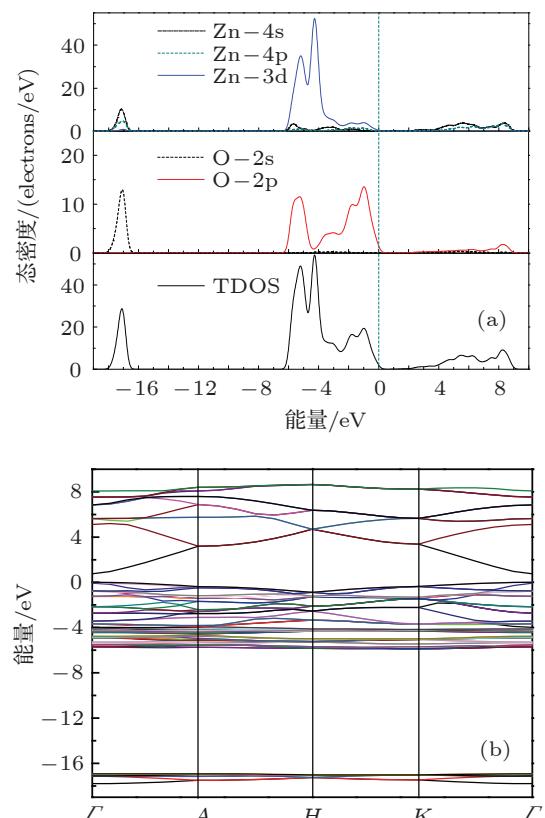


图 3 (a) 纤锌矿 ZnO 的电子态密度图; (b) 能带图

3.2 Be 掺杂 ZnO 的结构优化与能带特性

3.2.1 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数与 Be 掺杂量关系

由于 Be 的掺入, 会使 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金结构发生变化。图 4 为不同 Be 掺杂量的纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金晶格常数计算结果。由该图知, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数 a 和 c 都随 Be 掺杂量 x 值的增大而减小, 符合 Vegard 线性方程^[27], 表示为

$$a_{\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}} = 3.277 - 0.493x, \quad (1)$$

$$c_{\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}} = 5.268 - 0.8x. \quad (2)$$

上述 Be 掺杂量与 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数变化关系,主要是因为 Be 离子半径小于 Zn 离子半径所致。根据图 4 可知,我们计算得到的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金晶格常数 c 计算值与 Ryu 等^[12,13] 的实验值相符合。对于 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数 a 值,也跟史力斌等^[14] 的研究结果相一致。

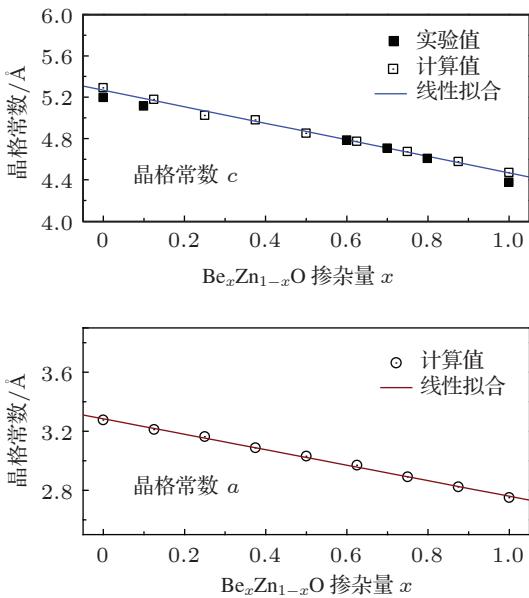


图 4 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶格常数随 Be 掺杂量的变化关系

3.2.2 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能带特性与 Be 掺杂量关系

图 5(a) 为不同 Be 掺杂量的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙结果。随着 Be 掺杂量 x 值的增大, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的能隙较快变宽, 即 Be 对 ZnO 的能隙调节作用很明显。我们计算得到的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙值小于实验值^[12,28], 这主要是由于 DFT 对固体中的多粒子体系激发态, 特别是半导体和绝缘体的带隙理论考虑不足, 造成计算值一般比实验数值小 30%—50%甚至更多, 但对于研究同一材料结构体系, 在计算环境相同情况下, 仅改变 Be 的掺杂量, 这样使用 DFT 方法计算出来的一系列能隙值之间具有可比性。

为了让计算值与实验值能更好比较, 我们给出了 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙差(定义能隙差 $\Delta E_g = E_g^{\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}} - E_g^{\text{ZnO}}$)与 Be 掺杂量的变化关系, 如图 5(b) 所示。显然, 我们的计算结果跟实验值很相符, 特别是 Be 掺杂量小于 0.4 时的情况。当 Be 掺杂量为 0.6 左右时, 实验值小于计算值, 这可能是由于 Ryu 等^[12] 制备高 Be 掺杂的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 样品, 在常温测量下其内部可能存在部分张应力所致。因

为 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金在张应力条件下, 其能隙要变小^[29], 而本文计算环境只考虑 0 K 条件, 并且计算前 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金是经过结构弛豫, 其体内应力得到完全释放。

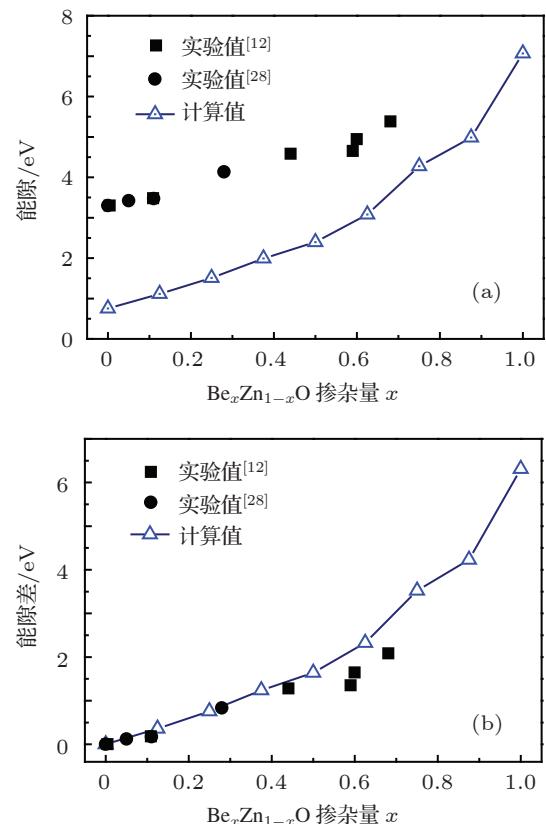


图 5 (a) 不同 Be 掺杂量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{O}$ 能隙; (b) 能隙差

为了更好理解 Be 掺杂对纤锌矿 ZnO 能带的影响, 我们计算了 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金的电子结构和能带特性, 如图 6 所示, 图中的价带顶定义为 0 eV。由图 6(a) 的总电子态密度分布图知: $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金的价带由处于 0—6 eV 的上价带和 -17 eV 附近的下价带组成, 但对能带的价带顶影响主要是上价带。根据图 6 的分波态密度图知: 上价带由 Be 2s2p, Zn3d 和 O2p 态电子共同占据, 其中 Zn 3d 态电子数为 69.57 e, O 2p 态占据的电子数为 39.7 e, 虽然小于 Zn 3d 态电子数, 但决定价带顶位置为 O 2p 态电子。而 Be 2s2p 态电子数不到 Zn 3d 态电子数的 1.5%, 所以 Be 掺入 ZnO, 对 ZnO 态密度的上价带部分影响很小, 这也是图 6(b) 与图 3(b) 能带图中上价带部分差别不大的原因。对于 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金的能带导带部分, 是由 Zn 4s4p, Be 2p 和 O 2p 态电子共同占据, 其中 Zn 4s4p 态占据的电子数为 21.095 e,

Be 2p 态占据的电子数为 Zn 4s4p 态的 3.15%，这比上价带占据的电子分数要高，因此 Be 的掺入，对 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金的能带导带部分影响要高于价带部分。由于 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金导带中 Zn 4s 态的电子能量最低，所以它决定了导带底位置。改变 Be 的其他掺杂量来分析 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金价带顶和导带底的电子占据态分布，也得到同样结果。所以说 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的价带顶由 O 2p 态电子占据，导带底由 Zn 4s 态电子占据。

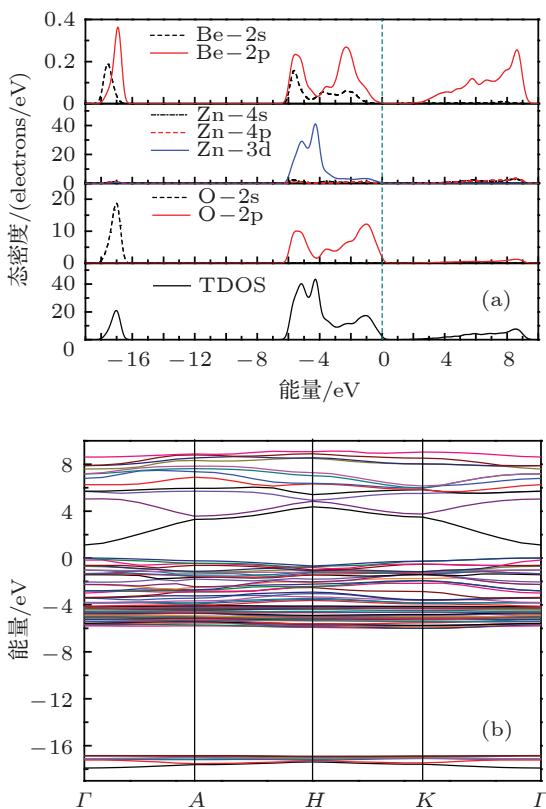


图 6 (a) $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 的电子态密度图; (b) 能带图

根据图 6(b) 和图 3(b) 的能带图知， $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 为直接能隙，其能隙比 ZnO 大。同时注意到， ZnO 导带部分的最低两个能带在 A , H 和 K 点是简并的，而 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金是非简并的，而且导带部分的能带数比 ZnO 要多，该问题要从图 6(a) 的态密度作解释。由于 Be 2s 态电子占据导带的能量位置要比 Zn 4s 和 O 2p 态电子高，并且 Be 2s 态电子与 Zn 4s 态和 O 2p 态电子之间存在强烈的杂化作用，经 Be 2s 杂化后的 Zn 4s 和 O 2p 态电子的能量都被提高，Zn 4s 态电子占据导带的最低位置由最初的 0.753 eV 提高至 1.14 eV，同时导带受杂化作用分裂出更多能带数，从而影响了 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 能带的简并性。

3.3 Ca 掺杂 ZnO 的结构优化与能带特性

3.3.1 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的晶格常数与 Ca 掺杂量关系

$\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金经结构优化后，我们计算了 Ca 掺杂量 y 分别为 0, 0.125, 0.25 和 0.375 的纤锌矿 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 晶格常数，如图 7 所示。由该图知， $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的晶格常数 a 和 c 都随 Ca 掺杂量增大而增大，这跟 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数与 Be 掺杂量的变化关系相反，但也符合 Vegard 线性方程 [27]，表示为

$$a_{\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}} = 3.276 + 0.4928y, \quad (3)$$

$$c_{\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}} = 5.296 + 0.3401y. \quad (4)$$

由于 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的晶格常数缺少相应实验值而没能比较，但我们的计算值跟 Fan 等 [17] 通过 LDA 计算方法获得的结果相一致。

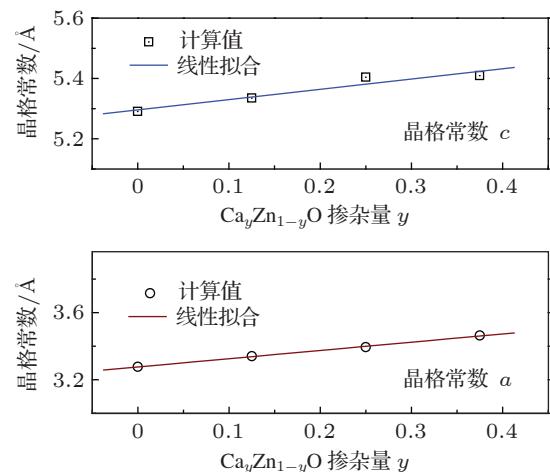
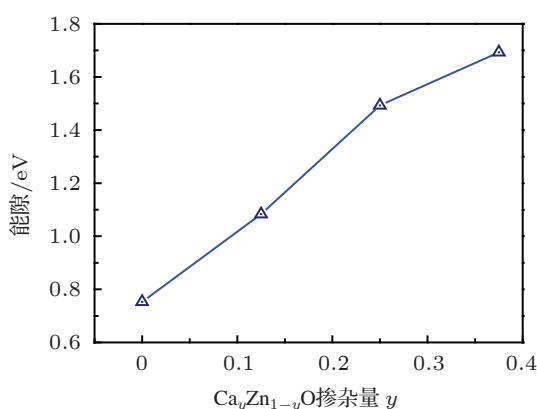


图 7 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 晶格常数随 Ca 掺杂量的变化关系

3.3.2 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的能带特性与 Ca 掺杂量的关系

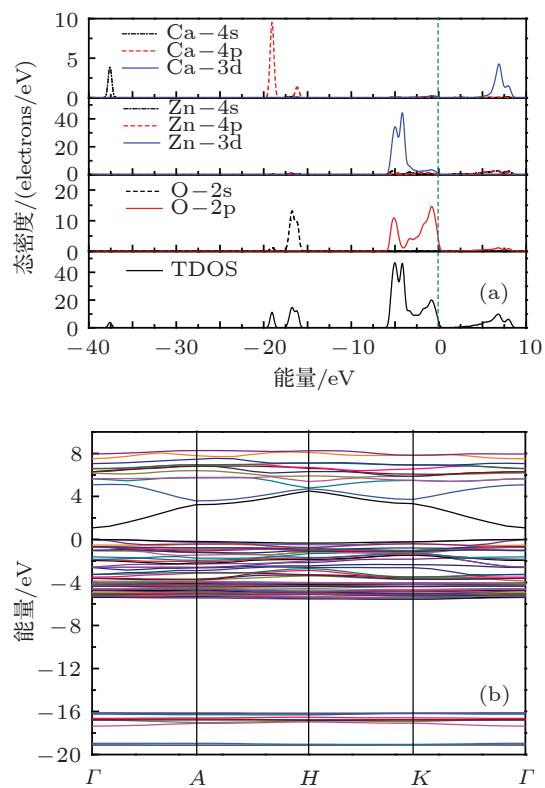
图 8 为不同 Ca 掺杂量的 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金能隙结果。Ca 掺杂量从 0 增大至 0.375 过程中， $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 的能隙由 0.753 eV 增加到 1.693 eV。而在相同掺杂量范围内， $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙值由 0.753 eV 增加到 1.992 eV，见图 5(a) 所示。所以说 Ca 对 ZnO 的能隙调节能力要弱于 Be 对 ZnO 的能隙调节能力。

为更好分析 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的能带特性，我们以 $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金为例计算了它的电子态密度图和能带图，如图 9 所示。虽然 $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 能隙附近的能带跟图 6(b) 的 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 能带

图 8 Ca_yZn_{1-y}O 能隙随 Ca 掺杂量的变化关系

差别不明显,都为直接能隙,但它们的能带所对应的电子轨道不一样。由图 9(a)知: Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 合金的价带包括上价带(-6—0 eV)、下价带(-20—-15 eV)和处于-37 eV附近的远价带共三部分。其中上价带主要由 Zn 3d 和 O 2p 态电子占据,这跟 ZnO 电子态密度的上价带分布基本相同,决定价带顶位置的为 O 2p 态电子。下价带主要由 Ca 4p 态电子和 O 2s 态电子占据,显示出局域性。远价带由 Ca 4s 态电子占据,因为它远离价带顶,所以对能隙的影响可以忽略。对于 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 合金的导带部分,是由 Ca 3d, Zn 4s4p 和 O 2p 态电子共同占据,占据的电子数分别为 5.47 e, 17.09 e 和 3.28 e,由于导带中 Zn 4s 态电子占据的能量位置最低,所以它决定了导带底位置。当改变 Ca_yZn_{1-y}O 合金的 Ca 掺杂量也获得 Ca_xZn_{1-x}O 合金的价带顶由 O 2p 态电子占据和导带底由 Zn 4s 态电子占据的相同结果。这里 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 合金的 Ca 3d 态电子占据导带最低位置为 1.8 eV 左右,比图 6(a)的 Be 2p 态电子占据的导带最低位置 1.44 eV 要高,但 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 合金能隙比 Be_{0.125}Zn_{0.875}O 能隙小。对此问题,需要从图 9(a)的电子态密度图作理解。Wei 等^[30]指出:对于纤锌矿材料体系,其阳离子 d 轨道电子和阴离子 p 轨道电子之间存在排斥效应,同时在晶体场作用下,阳离子的 d 轨道分裂出 t₂ 态和 e 态,其中 t₂ 态电子参与阴离子的杂化作用,而 e 态不参与作用,显示出很强局域性。这里由于 Ca 有 d 轨道电子,而 Be 缺少 d 轨道,造成 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 和 Be_{0.125}Zn_{0.875}O 的能带形成不同。对于 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 的导带,一方面表现为 Ca 3d 态电子与 O 2p 态电子的排斥作用和 Zn 4s4p 态电子与 O 2p 态电子的杂化作

用,使得 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 导带的 O 2p 态最低能量值要比 Be_{0.125}Zn_{0.875}O 的 O 2p 态低 0.0145 eV,从而造成 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 导带 Zn 4s 态的最低能量值比 Be_{0.125}Zn_{0.875}O 的 Zn 4s 态低 0.031 eV。另一方面, Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 导带中 Ca 3d 态电子占据的能量高于 Zn 4s4p 态电子,同时 Ca 3d 态电子分裂出的 t₂ 态电子与 O 2p 和 Zn 4s 态电子共同杂化作用,引起 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 导带 Zn 4s 态电子比 ZnO 导带 Zn 4s 态电子的最低能量值要高,造成 Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 的能隙比 ZnO 的要大。

图 9 (a) Ca_{0.125}Zn_{0.875}O 的电子态密度图;(b) 能带图

3.4 Be 和 Ca 共掺 ZnO 的晶格常数和能隙值

由前边的分析知: Be 掺入纤锌矿 ZnO 材料体系,使得体系的晶格常数变小;而 Ca 掺入纤锌矿 ZnO 材料体系,使得体系的晶格常数变大,所以通过 Be 和 Ca 共掺杂 ZnO 材料体系,就有可能获得与 ZnO 晶格常数匹配的材料。为此,我们根据图 2 的结构模型进行优化计算,得到表 2 的三种 Be, Ca 共掺杂 ZnO 材料体系的晶格常数与能隙结果。

由表 2 的 Be_xCa_yZn_{1-x-y}O 合金晶格常数值可知:Be_{0.125}Ca_{0.125}Zn_{0.75}O 四元合金的晶格常数 a

为 3.25 Å, 而纤锌矿 ZnO 晶格常数 a 的实验值为 3.249 Å^[13], 两者相差小于 0.03%. 一般认为, 两种材料的晶格常数相差小于 0.5%, 就认为是晶格匹配的材料^[31], 所以由 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 与 ZnO 组成的 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构为晶格匹配结构. 晶格匹配的异质结构有很多优点, 如解决 BeZnO/ZnO 结构因晶格失配引来的应力、能带弯曲、薄膜质量差等方面的问题, 可用来研制高质量的量子阱、超晶格或布拉格反射器结构.

表 2 三种纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金的晶格常数和能隙计算值

$\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金	晶格常数		能隙 E_g/eV
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	
$\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	3.250	5.192	1.405
$\text{Be}_{0.25}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$	3.219	5.153	1.825
$\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$	3.387	5.179	1.703

由于 DFT 理论对能隙考虑的不足, 造成理论得到的能隙结果要小于实验值. 为了使 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金的能隙值接近实验值, 我们采用以下公式进行修正:

$$\begin{aligned} & E'_g^{\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}} \\ &= E_g^{\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}} + x \cdot \Delta E_{\text{BeO}} \\ & \quad + y \cdot \Delta E_{\text{CaO}} + (1 - x - y) \cdot \Delta E_{\text{ZnO}}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $E_g^{\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}}$ 和 $E'_g^{\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}}$ 分别为四元合金的能隙计算值和修正值, x 和 y 为 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金的 Be 和 Ca 掺杂量, ΔE_{BeO} , ΔE_{CaO} 和 ΔE_{ZnO} 分别为纤锌矿 BeO , CaO 和 ZnO 的能隙实验值与理论计算值之差. 这里 BeO , CaO 和 ZnO 的能隙计算值分别为 7.066 eV, 3.174 eV 和 0.753 eV, 纤锌矿 BeO 和 ZnO 的能隙实验值分别为 10.6 eV^[12] 和 3.37 eV^[1]. 由于纤锌矿 CaO 缺少能隙实验值, 我们采用 Fan 等的预算值 7.63 eV^[17]. 根据(5)式可计算出 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金的能隙值为 4.37 eV, 比 ZnO 的能隙实验值要大, 所以 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 四元合金可用作 ZnO 器件的限制层材料.

3.5 Be 和 Ca 共掺 ZnO 的稳定性

形成能可用于评估掺杂原子的材料体系稳定

性^[32]. 本文的形成能计算采用以下公式^[16,33]:

$$\begin{aligned} E_f(x, y) = & E_{\text{tot}}^{\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}} - xE_{\text{tot}}^{\text{BeO}} - yE_{\text{tot}}^{\text{CaO}} \\ & - (1 - x - y)E_{\text{tot}}^{\text{ZnO}}, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $E_{\text{tot}}^{\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{BeO}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{CaO}}$ 和 $E_{\text{tot}}^{\text{ZnO}}$ 分别对应于 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$, BeO , CaO 和 ZnO 体系经结构优化后的总能量, x 和 y 为 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金中 Be 和 Ca 的掺杂量. 由(6)式计算出的形成能大小, 可分析 Be 和 Ca 的掺杂对 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金体系的稳定性影响, 如果形成能为负值, 反映出掺杂后的体系比原体系更稳定; 如果形成能为正值, 反映出掺杂后的体系稳定性比原体系要差, 如果正值越大, 掺杂形成的合金难度就更大.

表 3 Be 和 Ca 掺杂纤锌矿 ZnO 的形成能

材料结构	形成能 E_f/eV
$\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$	0.5436
$\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	0.8705
$\text{Be}_{0.375}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$	1.0113
$\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$	1.7869
$\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$	0.3707
$\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	0.3924
$\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$	1.1239
$\text{Be}_{0.25}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$	1.5176
$\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$	1.2863

表 3 给出三种 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 四元合金和部分 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 三元合金的形成能计算结果. 根据这些结果知, 无论 ZnO 体系中掺入 Be 还是 Ca, 都会增加 ZnO 合金体系的形成能, 使得合金体系的稳定性降低. 当 Be 或 Ca 掺杂量不断增多, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的形成能也逐渐增大, 其中 Be 对 ZnO 合金体系形成能的影响要比 Ca 更为明显. 由表 3 的形成能结果可知, $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金的形成能比 $\text{Be}_{0.25}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$ 合金的形成能小 0.3937 eV, 所以 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金比 $\text{Be}_{0.25}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$ 合金更容易形成, 即 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金的稳定性更高. 从表 3 数值还得知, $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的形成能比 $\text{Be}_{0.375}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$ 略大, 但明显小于 $\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ 合金. 由于高组分 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜已被 Ryu 等^[12,13] 通过实验方法获得, 所以四元

系 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金也可以通过实验去研制。

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 对 Be 和 Ca 掺杂纤锌矿 ZnO 进行晶格常数、能带特性和稳定性的研究, 获得如下结果:

1. $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数随 Be 掺杂量增大而减小, 而 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的晶格常数随 Ca 掺杂量增大而增大, 它们都满足 Vegard 线性方程。

2. 通过 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金分析了 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 的能带特性, 它们的价带顶都由 O 2p 态电子占据, 导带底由 Zn 4s 态电子占据。

3. $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 合金的能隙都

随 Be 或 Ca 的掺杂量增大而变宽。能隙变宽主要由于能带的导带底位置向高能方向移动所致。

4. 由 Be 和 Ca 共掺 ZnO 得到的 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金与 ZnO 晶格常数匹配。 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构可用来研制高质量 ZnO 器件。

5. 为修正 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金的能隙, 本文给出四元合金的能隙修正公式, 并获得 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金的能隙为 4.37 eV, 比 ZnO 能隙大, 故 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 可用作 ZnO 器件的限制层材料。

6. 根据 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 以及 $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 合金的形成能值, 得知 $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金的稳定性比 $\text{Be}_{0.25}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.625}\text{O}$ 和 $\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ 合金好。

-
- [1] Service R F 1997 *Science* **276** 5314
[2] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
[3] Aoki T, Hat anaka Y, Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
[4] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, Polian A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
[5] Jin 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]
[6] Nazir S, Ikram N, Amin B, Tanveer M, Shaukat A, Saeed A 2009 *J. Phys. and Chem. of Solids* **70** 874
[7] Ghosh R, Basak D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113111
[8] Kong J F, Shen W Z, Zhang Y W, Yang C, Li X M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 191910
[9] Tang C, Li X M, Gu Y F, Yu W D, Gao X D, Zhang Y W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 112114
[10] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
[11] Miloua R, Miloua F, Arbaoui A, Kebab Z, Benramdane N 2007 *Solid State Communications* **144** 5
[12] 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 J W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052103
[13] Kim W J, Leem T H, Han M S, Park I M, Ryu Y R, Lee T S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 096104
[14] Shi L B, Li R B, Cheng S, Li M B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6446 (in Chinese) [史力斌, 李容兵, 成爽, 李明标 2009 物理学报 **58** 6446]
[15] Ding S F, Fan G H, Li S T, Chen K, Xiao B 2007 *Physica B* **394** 127
[16] Su X, Si P, Hou Q Y, Kong X L, Cheng W 2009 *Physica B* **404** 1794
[17] Fan X F, Sun H D, Shen Z X, Kuo J L, Lu Y M 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 235221
[18] Xiong Z H, Shun Z H, Wan Q X, Li D M, Liu G D 2008 *Acta Photonica Sinica* **37** 19
[19] Huang H C, Gilmer G H, Tomas D 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
[20] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
[21] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
[22] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
[23] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
[24] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
[25] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1066 (in Chinese) [唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 赵纪军, 张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1066]
[26] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
[27] Wang Z J, Li S C, Wang L Y, Liu Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2992
[28] Han M S, Kim J H, Jeonga T S, Parka J M, Youna C J, Leemb J H, Ryu Y R 2007 *Journal of Crystal Growth* **303** 506
[29] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7806 (in Chinese) [唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 赵纪军, 张庆瑜 2008 物理学报 **57** 7806]
[30] Wei S H, Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8958
[31] Xia J B, Zhu B F, Huang K 1995 *Semiconductor Superlattice Physics* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) p19 (in Chinese) [夏建白, 朱邦芬, 黄昆 1995 半导体超晶格物理 (上海: 上海科学技术出版社) 第 19 页]
[32] Xu X F, Shao X H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1908 (in Chinese) [徐新发, 邵晓红 2009 物理学报 **58** 1908]
[33] Paiva R de, Alves J L A, Nogueira R A, Oliveira C de, Alves H W L, Scolfaro L M R, Leite J R 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **93** 2

Study on the lattice constants and energy band properties of Be and Ca doped wurtzite ZnO*

Zheng Shu-Wen[†] Fan Guang-Han Zhang Yong He Miao Li Shu-Ti Zhang Tao

(Institute of Opto-electronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

(Received 5 February 2012; revised manuscript received 7 June 2012)

Abstract

The lattice constants, energy band properties and formation energies of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ and $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ alloys of Be and Ca doped wurtzite ZnO alloys are calculated by the plan-wave pseudopotential method with GGA in density functional theory (DFT). The theoretical results show the lattice constants of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy decrease with Be content increasing, which is contrary to the scenario of $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ alloy. For the energy band properties of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ alloys, the valence band maxima (VBM) are determined by O 2p states and the conduction band minima (CBM) is occupied by Zn 4s states, and their band gaps are broadened when Be or Ca content is increased. The lattice constant of $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ alloy of Be and Ca co-doped ZnO is matched with that of ZnO and its energy bandgap is greater than that of ZnO, so $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ structure is suitable for high-quality ZnO based device. In addition, the stability of $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ alloy is also analysed.

Keywords: density-function theory (DFT), $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$, lattice constants, energy band properties

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176043), the Special Funds for Provincial Strategic and Emerging Industries projects of Guangdong (Grant Nos. 2010A081002005, 2011A081301003).

† E-mail: LED@scnu.edu.cn