

# Be 和 Ca 掺杂纤锌矿 ZnO 的晶格常数 与能带特性研究\*

郑树文<sup>†</sup> 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  $\text{Be}^{2+}$  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  $\text{ZnO}/\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  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.

<sup>†</sup> E-mail: LED@scau.edu.cn

$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的晶格常数随 Ca 掺杂量的增大而减小. 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 掺杂纤锌矿 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 掺杂含量的  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  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].

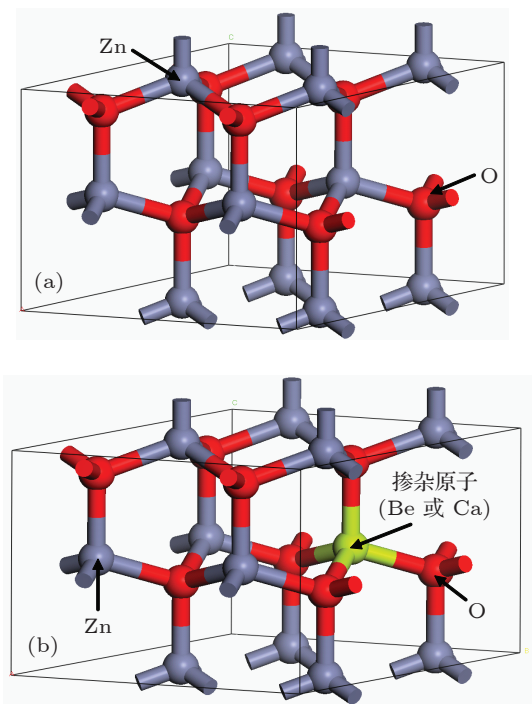


图 1 (a) 纤锌矿 ZnO 的超晶胞 ( $2 \times 2 \times 1$ ) 结构模型; (b) 一个 Be 或 Ca 掺杂 ZnO 的超晶胞结构模型

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].

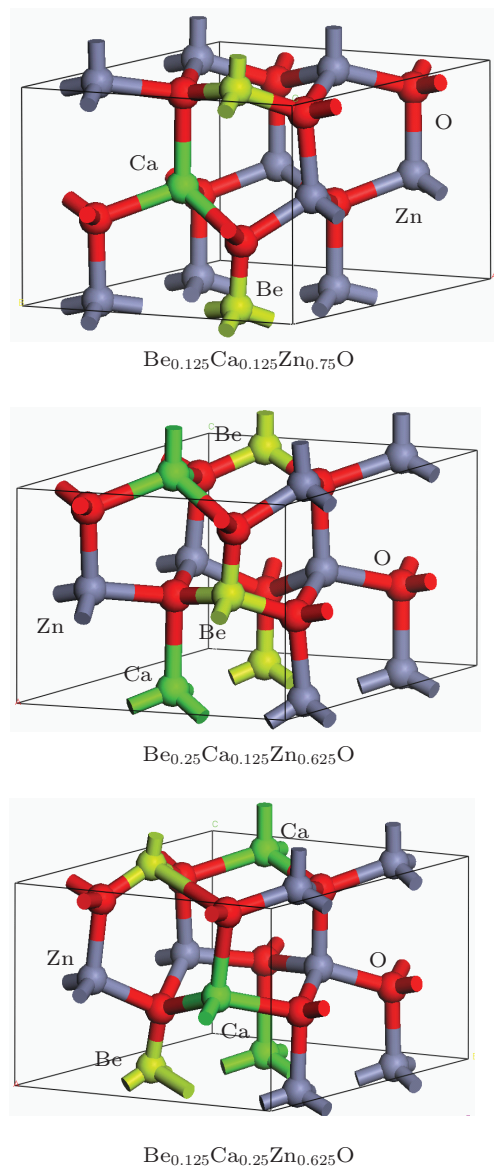


图 2 Be 和 Ca 共掺杂纤锌矿 ZnO 的超晶胞 ( $2 \times 2 \times 1$ ) 结构模型

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 Zn  $3d^{10}4s^2$ , Be  $2s^2$ , Ca  $4s^2$  和 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<sup>[23]</sup> 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<sup>[24]</sup>, 自洽优化参数有四个: 能量收敛精度设为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom; 原子间相互作用力收敛精度设为 0.01 eV/Å; 晶体内部应力收敛精度设为 0.02 GPa; 原子最大位移收敛精度设为  $5.0 \times 10^{-4}$  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<sup>[13]</sup> 的偏差小于 1.63%, 位置  $u$  值和  $c/a$  以及 ZnO 能隙值也跟文献<sup>[24–26]</sup> 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  $E_g$

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

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  $\Gamma$  点, 其能隙最小, 光跃迁最容易发生在  $\Gamma$  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<sup>[13]</sup> 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<sup>[24–26]</sup> 相一致.

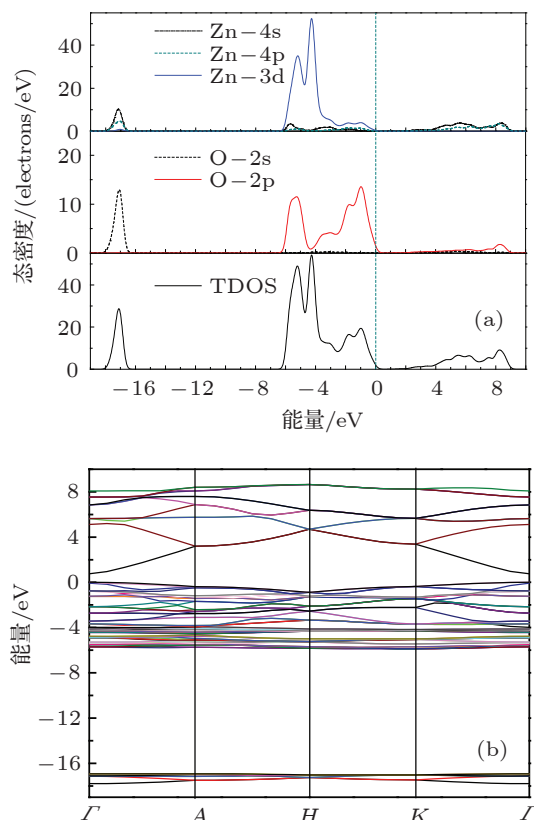


图 3 (a) 纤锌矿 ZnO 的电子态密度图; (b) 能带图

#### 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<sup>[27]</sup>, 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<sup>[12,13]</sup> 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<sup>[14]</sup> 的研究结果相一致.

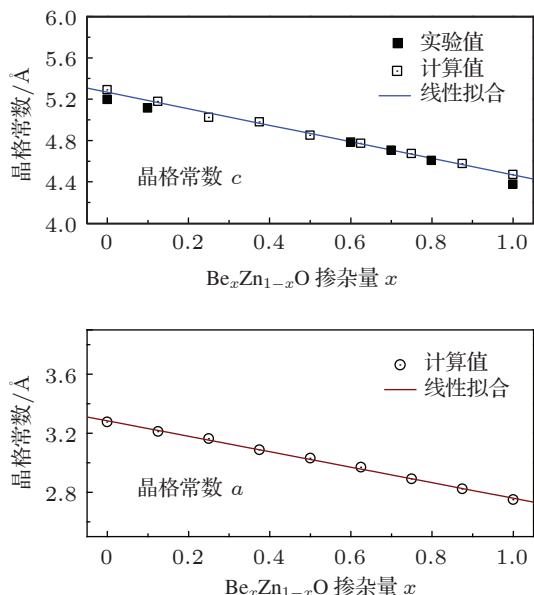


图 4  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  晶格常数随 Be 掺杂量的变化关系

### 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<sup>[12,28]</sup>, 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<sup>[12]</sup> 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<sup>[29]</sup>, 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.

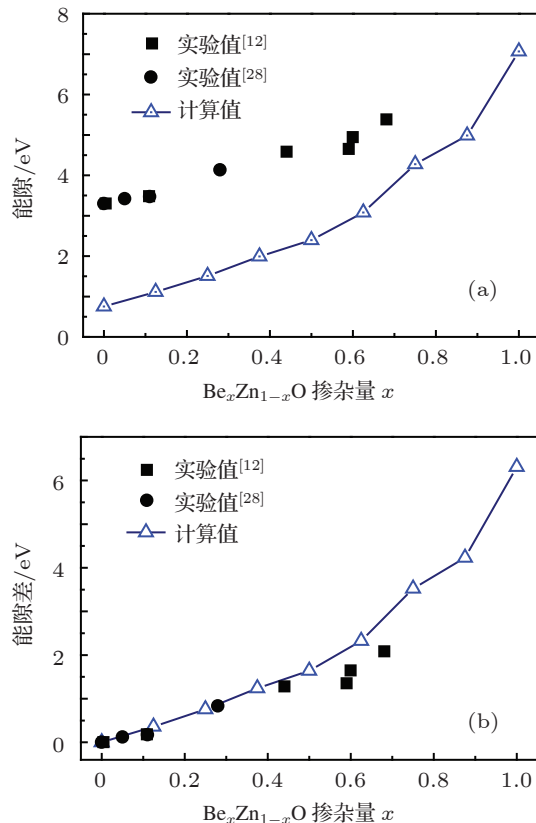


图 5 (a) 不同 Be 掺杂量的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{O}$  能隙; (b) 能隙差

为了更好地理解 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.

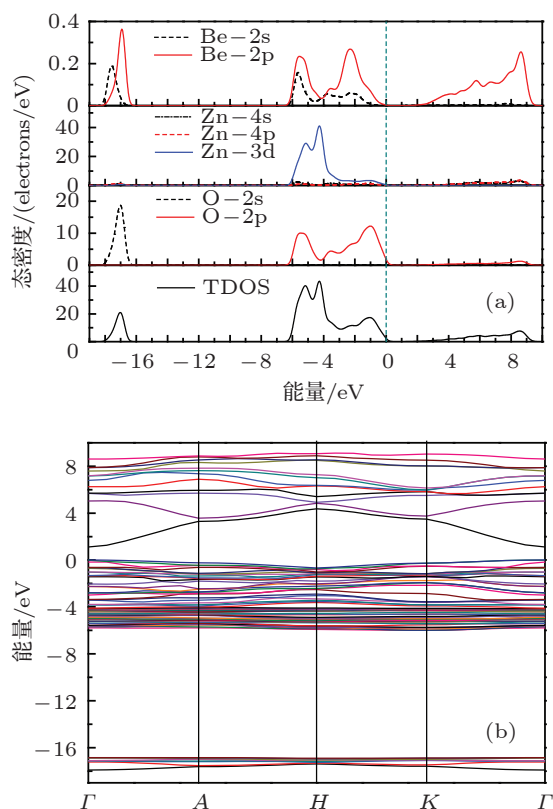


图 6 (a)  $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  的电子态密度图; (b) 能带图

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.

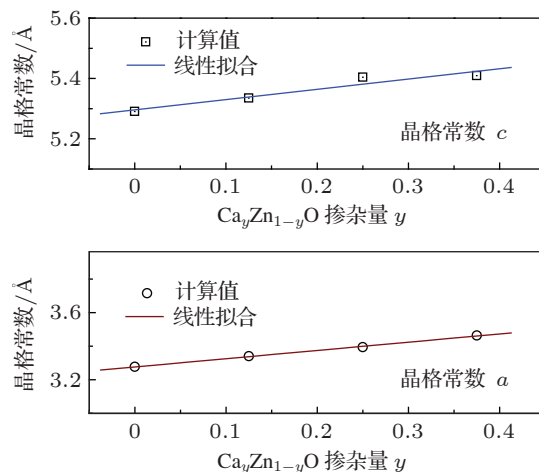
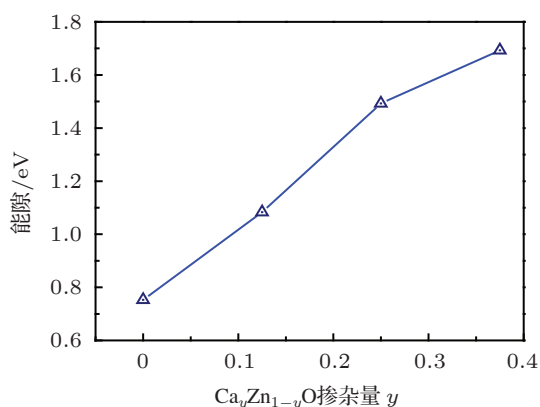


图 7  $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  晶格常数随 Ca 掺杂量的变化关系

#### 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

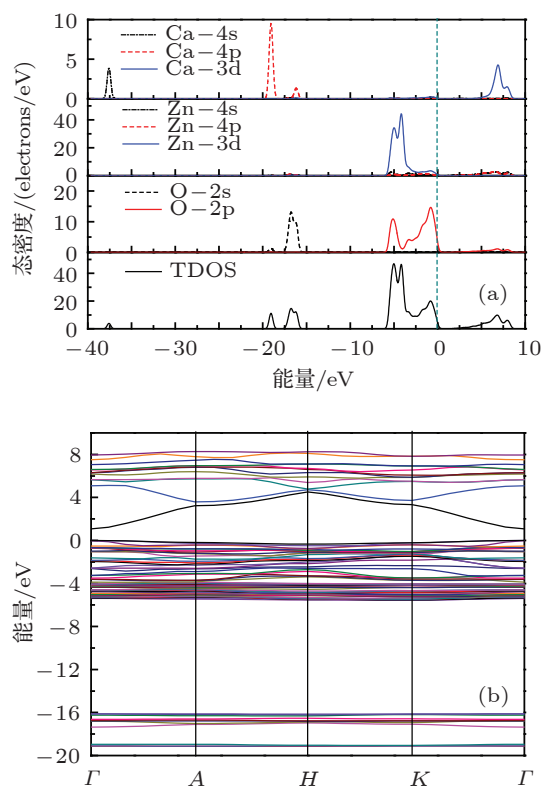
图 8 为不同 Ca 掺杂量的  $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  合金能隙结果. Ca 掺杂量从 0 增大至 0.375 过程中,  $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  的能隙由 0.753 eV 增加到 1.693 eV. 而在相同掺杂量范围内,  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  合金的能隙值由 0.753 eV 增加到 1.992 eV, 见图 5(a) 所示. 所以说 Ca 对 ZnO 的能隙调节能力要弱于 Be 对 ZnO 的能隙调节能力.

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  $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  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:  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  合金的价带包括上价带 ( $-6\sim 0$  eV)、下价带 ( $-20\sim -15$  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  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  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  $\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  合金的 Ca 掺杂量也获得  $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  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  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  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  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  合金能隙比  $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  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  $t_2$  态和  $e$  态,其中  $t_2$  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  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  和  $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  的能带形成不同.对于  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  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  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  导带的 O 2p 态最低能量值要比  $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  的 O 2p 态低 0.0145 eV, 而造成  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  导带 Zn 4s 态的最低能量值比  $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  的 Zn 4s 态低 0.031 eV. 另一方面,  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  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  $t_2$  态电子与 O 2p 和 Zn 4s 态电子共同杂化作用,引起  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  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  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  的能隙比 ZnO 的要大.

图9 (a)  $\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  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  $\text{Be}_x\text{Ca}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$  合金晶格常数可知:  $\text{Be}_{0.125}\text{Ca}_{0.125}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$  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<sup>[13]</sup>, 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<sup>[31]</sup>, 所以由 Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>O 与 ZnO 组成的 Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>O/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 Be<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O 合金的晶格常数和能隙计算值

Be <sub>x</sub> Ca <sub>y</sub> Zn <sub>1-x-y</sub> O 合金	晶格常数		能隙 $E_g$ /eV
	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	
Be <sub>0.125</sub> Ca <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.75</sub> O	3.250	5.192	1.405
Be <sub>0.25</sub> Ca <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.625</sub> O	3.219	5.153	1.825
Be <sub>0.125</sub> Ca <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.625</sub> 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 Be<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O 合金的能隙值接近实验值, 我们采用以下公式进行修正:

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

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 Be<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O 合金的 Be 和 Ca 掺杂量,  $\Delta E_{\text{BeO}}$ ,  $\Delta E_{\text{CaO}}$  和  $\Delta E_{\text{ZnO}}$  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<sup>[12]</sup> 和 3.37 eV<sup>[1]</sup>. 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<sup>[17]</sup>. 根据 (5) 式可计算出 Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>O 合金的能隙值为 4.37 eV, 比 ZnO 的能隙实验值要大, 所以 Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>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<sup>[32]</sup>. 本文的形成能计算采用以下公式<sup>[16,33]</sup>:

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

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 Be<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O, BeO, CaO 和 ZnO 体系经结构优化后的总能量,  $x$  和  $y$  为 Be<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>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 Be<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>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
Be <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.875</sub> O	0.5436
Be <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> O	0.8705
Be <sub>0.375</sub> Zn <sub>0.625</sub> O	1.0113
Be <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> O	1.7869
Ca <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.875</sub> O	0.3707
Ca <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> O	0.3924
Be <sub>0.125</sub> Ca <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.75</sub> O	1.1239
Be <sub>0.25</sub> Ca <sub>0.125</sub> Zn <sub>0.625</sub> O	1.5176
Be <sub>0.125</sub> Ca <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.625</sub> O	1.2863

表 3 给出三种 Be<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>O 四元合金和部分 Be<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 和 Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>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, Be<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 和 Ca<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>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, Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>O 合金的形成能比 Be<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.625</sub>O 合金的形成能小 0.3937 eV, 所以 Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>O 合金比 Be<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.625</sub>O 合金更容易形成, 即 Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>O 合金的稳定性更高. 从表 3 数值还得知, Be<sub>0.125</sub>Ca<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.75</sub>O 的形成能比 Be<sub>0.375</sub>Zn<sub>0.625</sub>O 略大, 但明显小于 Be<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>O 合金. 由于高组分 Be<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 合金薄膜已被 Ryu 等<sup>[12,13]</sup> 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. 能隙变宽主要是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, Kebbab 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<sup>†</sup> 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).

<sup>†</sup> E-mail: LED@scnu.edu.cn