

Be_{1-x}Mg_xO 合金的能带特性与相结构稳定性研究*郑树文[†] 范广涵 李述体 张涛 苏晨

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2012年2月26日收到; 2012年6月29日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 对纤锌矿和岩盐矿结构 Be_{1-x}Mg_xO 合金的晶格常数、能带特性和形成能进行计算, 分析了不同 Mg 组分下不同结构的 Be_{1-x}Mg_xO 合金晶格常数和能带差异. 结果表明: 随着 Mg 组分的增大, 纤锌矿和岩盐矿 Be_{1-x}Mg_xO 合金的晶格常数都线性增加, 但它们的能隙都逐渐减小. 对于相同 Mg 组分的 Be_{1-x}Mg_xO 合金, 岩盐矿结构的能隙要大于纤锌矿结构. 当 Mg 组分为 0.89 时, Be_{1-x}Mg_xO 合金由纤锌矿相转变为岩盐矿相. 为了使理论值与实验值相一致, 对 Be_{1-x}Mg_xO 合金的能隙计算值进行修正, 得到纤锌矿和岩盐矿 Be_{1-x}Mg_xO 合金的能隙弯曲系数 b 值分别为 3.451 eV 和 4.96 eV. 对纤锌矿 BeO-MgO-ZnO 三元合金的能隙和弯曲系数与晶格常数关系做了分析.

关键词: 密度泛函理论, Be_{1-x}Mg_xO, 能带特性, 相稳定性

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

1 引言

随着光电产业的迅速发展和器件工艺的不断提高, 紫外和深紫外器件材料正成为研究的热点. II-VI族半导体材料 (ZnO, BeO 和 MgO) 由于在短波长方面具有优异的物理化学性能, 在紫外光电器件、太阳能电池、探测器、压电元件和杀菌消毒单元等领域中有着潜在的应用价值而受到人们的极大关注^[1]. 目前可靠的 p 型 ZnO 材料已经被 Ryu 等^[2,3] 研制出来. 但高性能的 ZnO 器件, 除了能获得 p 和 n 型掺杂外, 还需要实现器件能隙的有效调节. 研究发现^[4], 当 ZnO 中掺入 Mg 时能形成 Mg_xZn_{1-x}O 合金, 通过改变 Mg 的掺杂组分可获得 Mg_xZn_{1-x}O 合金能隙在 3.37 eV 与 4.3 eV 之间调节. 但由于 MgO 的常温稳定结构为岩盐矿结构, 而 ZnO 为纤锌矿结构, 所以往 ZnO 中掺入 Mg 时容易产生相分离. Ohtomo 等^[5] 的研究指出: 当 Mg 组分高于 0.36 时, Mg_xZn_{1-x}O 合金就出现相分离, 由纤锌矿结构转变成岩盐矿结构. 这

样, Mg_xZn_{1-x}O 合金的能隙调节就受到制约. 为了解决此问题, Ryu 等^[6,7] 提出用 Be_xZn_{1-x}O 合金代替 Mg_xZn_{1-x}O 合金, 并利用 HBD (hybrid beam deposition) 实验方法, 成功地在 c-Al₂O₃ 基板上制备出 Be 掺杂组分在 0 到 1 的 Be_xZn_{1-x}O 合金薄膜, 经检测, 整个掺杂范围的 Be_xZn_{1-x}O 合金不发生相分离, 获得的 Be_xZn_{1-x}O 合金能隙在 3.37—10.6 eV 之间, 这样就大大拓宽了 ZnO 器件的能隙范围, 使 ZnO 的应用领域更大, 包括整个太阳能盲区.

第一性原理赝势计算方法已经广泛应用于材料计算的研究中^[8-12]. 例如, 靳锡联等^[8] 采用平面波赝势理论方法分析了 Mg 掺杂对纤锌矿 ZnO 合金的电子结构影响. Chen 和 Kang^[9] 利用第一性原理方法研究了 Mg_xZn_{1-x}O 合金的结构参数和能带特性. 丁少峰等^[10] 和史力斌等^[11] 利用密度泛函理论的超软赝势方法对纤锌矿 Be_xZn_{1-x}O 合金的电子结构和能隙变化特性进行了理论研究. 理论结果与实验结果符合得很好.

为了得到完整的 BeO-MgO-ZnO 三元合金的

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176043)、广东省战略性新兴产业专项资金 (批准号: 2010A081002005, 2011A081301003, 2012A080304016) 和广东省教育部产学研结合项目资金 (批准号: 2010B090400192) 资助的课题.

[†] E-mail: LED@snu.edu.cn

能带特性, 还需要对 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金进行能带特性研究. 目前仅 Shi 和 Duan^[12] 分析了 Be 掺杂对闪锌矿 MgO 能隙和弯曲系数的影响, 而常温下 BeO 的稳定结构为纤锌矿结构, MgO 为岩盐矿结构, 所以研究纤锌矿结构和岩盐矿结构的 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金更有现实意义. 本文利用第一性原理的平面波赝势方法, 对纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能带特性和相结构稳定性进行研究, 为下一步开展 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的实验研究和器件结构设计提供理论支持.

2 模型构建与计算方法

本文计算的纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构如图 1 所示. 对于纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金

结构, 是通过在纤锌矿 BeO ($2\times 2\times 1$) 超原胞中掺入不同 Mg 组分获得. 而岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构, 是在岩盐矿 MgO ($1\times 1\times 2$) 超原胞中掺入不同 Be 组分获得. 这样它们的超原胞体系都含有 16 原子, 其中 O 原子个数为 8 个, Be 和 Mg 原子个数共为 8 个. 当纤锌矿 BeO 超原胞中的一个 Be 原子被 Mg 原子取代时, 形成了纤锌矿 $\text{Be}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}$ 三元合金, 而当岩盐矿 MgO 超原胞中一个 Mg 原子被 Be 原子取代时, 形成了岩盐矿 $\text{Be}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ 三元合金. 通过改变纤锌矿 BeO 超原胞中 Mg 原子取代 Be 原子的个数或岩盐矿 MgO 超原胞中 Be 原子取代 Mg 原子的个数, 就得到 Mg 组分为 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 和 1 的纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金. 合金模型计算采用的初始晶格参数为实验值^[13,14].

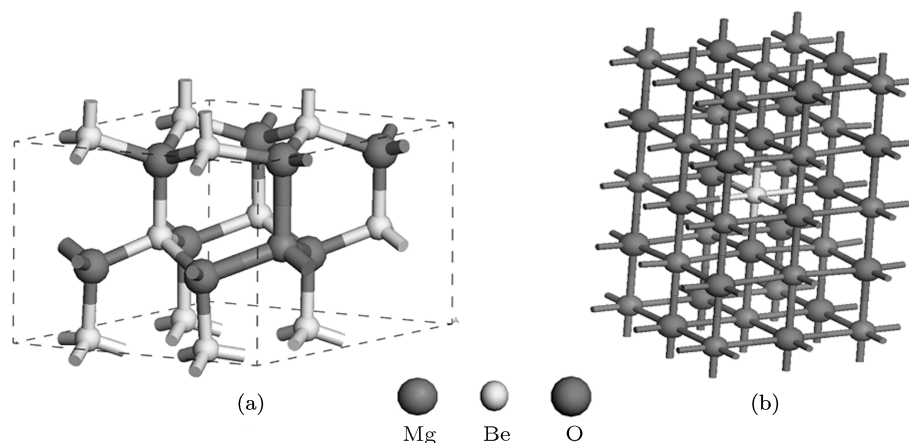


图 1 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的超原胞计算模型 (a) 纤锌矿 $\text{Be}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}$ 结构; (b) 岩盐矿 $\text{Be}_{0.125}\text{Mg}_{0.875}\text{O}$ 结构

本文的计算工作采用基于密度泛函理论^[15] 结合平面波赝势方法 CASTEP 软件包^[16] 来完成. 对电子之间的交换相关效应使用广义梯度近似 (GGA) 的 PW91^[17] 方案进行处理, 电子波函数通过一平面波基矢组展开. 为减少平面波基矢的个数, 采用超软赝势^[18] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 Be, Mg 和 O 原子的 $\text{Be } 2s^2$, $\text{Mg } 2p^6 3s^2$ 和 $\text{O } 2s^2 2p^4$ 组态作为价电子处理. 在倒易 K 空间中, 平面波截断能 E_{cut} 和全布里渊区求和 Monkhorst-Pack^[19] 型的 K 网格点选取对计算结果的精度会产生影响, 为此我们先仔细对纤锌矿 BeO 和岩盐矿 MgO 的平面波截断能 E_{cut} 和 K 网格点进行收敛性测试, 如图 2 所示. 测试结果显示, 在考虑计算机能力和计算结果精

度的两方面情况下, 本文对纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金计算选取的平面波截断能 E_{cut} 为 400 eV, K 网格点为 $4\times 4\times 5$; 因为进一步增加平面波截断能量和 K 网格点数目对计算结果的影响可以忽略, 对岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金计算选取的平面波截断能 E_{cut} 为 400 eV, K 网格点为 $6\times 6\times 3$. 计算前先对 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶胞和原子坐标进行优化, 模型优化采用 BFGS 算法^[20], 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 ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 晶体应力收敛精度设为 0.02 GPa, 原子最大位移收敛精度设为 5.0×10^{-4} Å. 程序对四个参数优化完成的标志是四个参数均达到和优于收敛精度, 计算结果令人满意.

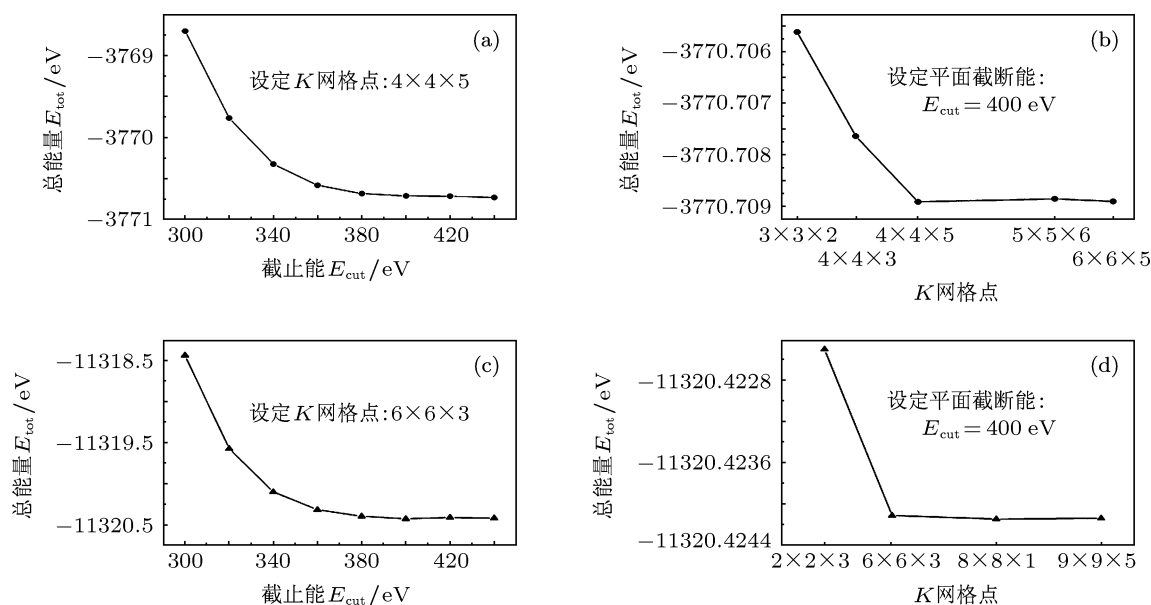


图2 计算模型的收敛性测试 (a) 纤锌矿 BeO 的截止能 E_{cut} 与总能量 E_{tot} 的关系; (b) 纤锌矿 BeO 的 K 网格点与总能量 E_{tot} 的关系; (c) 岩盐矿 MgO 的截止能 E_{cut} 与总能量 E_{tot} 的关系; (d) 岩盐矿 MgO 的 K 网格点与总能量 E_{tot} 的关系

3 结果与讨论

3.1 纤锌矿 BeO 和岩盐矿 MgO 的结构优化

为了比较不同 Mg 组分下 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的结构参数和能带特性差异, 先对纤锌矿 BeO 和岩盐矿 MgO 的结构进行优化, 计算结果见表 1. 计算得到的纤锌矿 BeO 晶格常数 $a = 2.751 \text{ \AA}$ 和 $c = 4.469 \text{ \AA}$, 这与实验值^[13] 偏差 1.2% 左右; 计算得到的岩盐矿 MgO 晶格常数 $a = 4.295 \text{ \AA}$, 与实验值^[14] 相差不到 2%, 我们的计算结果与其他文献^[11,21] 的理论值相符. 从表 1 的能隙数据知, 计算得到的纤锌矿 BeO 能隙值和岩盐矿 MgO 能隙值都明显小于实验值, 这是由于 GGA 近似下的 DFT 理论在处理材料带隙问题时存在计算结果偏低的共性问题, 但本文的能隙值与其他文献的理论值^[11,21] 相一致. 因此本文所采用的计算方法和选取的计算参数是可靠的.

表 1 结构优化后纤锌矿 BeO 和岩盐矿 MgO 超原胞的晶格常数 a, c 和能隙 E_g 计算值与实验值 (或理论值) 的比较

	纤锌矿 BeO			岩盐矿 MgO		
	本文	实验值 ^[13]	理论值 ^[11]	本文	实验值 ^[14]	理论值 ^[21]
$a/\text{\AA}$	2.751	2.718	2.741	4.295	4.212	4.261
$c/\text{\AA}$	4.469	4.408	4.454			
E_g/eV	7.063	10.6	7.293	4.279	7.8	4.423

3.2 不同 Mg 组分下 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数

对结构优化后的纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金进行计算, 我们得到不同 Mg 组分下 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数和超原胞体积结果. 由图 3(a) 知, 纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数 a_{wz} 和 c_{wz} 都随 Mg 组分 x 值的增大而增大, 满足 Vegard 的线性方程^[22], 表示为

$$\alpha_{\text{wz}} = 0.5896x + 2.7676, \quad (1)$$

$$c_{\text{wz}} = 0.6868x + 4.4427. \quad (2)$$

由 (1) 和 (2) 式的拟合方程可知, 这里晶格常数 c_{wz} 的斜率大于 a_{wz} 的斜率, 表明纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的 c 方向受 Mg 掺杂组分的影响更大. 当 Mg 组分 x 值为 0.818 时, 纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的 a 轴晶格常数与 ZnO 体材料的 a 轴晶格常数 ($\alpha_{\text{ZnO}} = 3.25 \text{ \AA}$) 相同, 这为研制晶格匹配的 $\text{ZnO}/\text{Be}_{0.182}\text{Mg}_{0.818}\text{O}$ 异质结构器件提供了理论参考.

从图 3(b) 可以看出, 岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数 a_{RS} 与 Mg 组分的变化关系也符合 Vegard 的线性方程, 表示为

$$\alpha_{\text{RS}} = 0.605x + 3.6933. \quad (3)$$

根据(1)—(3)式的斜率知,岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金晶格常数 a_{RS} 受 Mg 组分的影响介于纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数 a_{WZ} 和 c_{WZ} 之间. 纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数都随 Mg 组分增大而增大, 主要是因为 Mg 的离子半径比 Be 的离子半径大. 图 3(c)

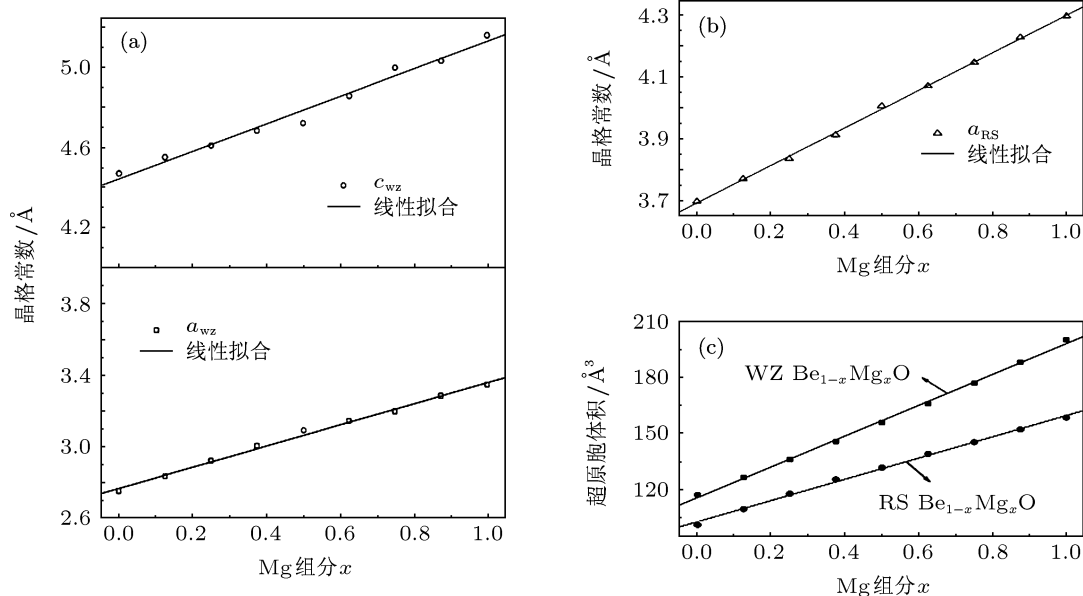


图3 不同 Mg 组分的纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (a) 和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (b) 晶格常数以及超原胞体积 (c)

3.3 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能带特性

根据优化后的 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构, 我们计算了 Mg 组分为 0, 0.5 和 1 时的纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金能带图, 如图 4 所示. 图中的价带顶定义为 0 eV. 由图 4 的能带图知: 不同 Mg 组分下的 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金, 其价带顶和导带底都位于 Γ 点位置, 所以它们的能隙都为直接能隙. 但随着 Mg 组分的增大, 纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙都在不断减少, 其中纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的能隙由 BeO 的 7.063 eV 减少至 MgO 的 3.33 eV, 而岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的能隙由 BeO 的 7.72 eV 减少至 MgO 的 4.24 eV. 上述 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金能隙随 Mg 组分增大而减少是因为 Be 的金属性比 Mg 要弱, 而且 Be—O 键长比 Mg—O 要短, 造成 Be—O 之间的电子云重叠程度比 Mg—O 之间要大, 即 Be—O 之间的键能比 Mg—O 之间要大, 这样当 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中 Mg 组分

显示纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的超原胞体积随 Mg 组分的增大也线性增大, 但纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的超原胞体积受到 Mg 组分影响更大. 同一 Mg 组分下纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的超原胞体积总大于岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的超原胞体积.

不断增大, $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的原子间总键能就逐渐减少, 从而使 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙也逐渐变小. 值得注意的是, 相同 Mg 组分的 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金能隙, 岩盐矿结构要大于纤锌矿结构. Fan 等^[23] 在分析 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 和 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金时, 也得到类似结果. 从图 4 的能带图可看到, 当 Mg 组分为 0.5 时, $\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 能带图中导带和价带区域的能带数都比 Mg 组分为 0 和 1 时要多, 表现为更稠密, 这是由于 $\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 合金中 Be 和 Mg 的轨道电子同时与 O 轨道电子发生杂化作用, 在杂化中促使 $\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 的能带发生分裂所致. 由图 4(b), (c), (e) 和 (f) 的能带图得知, 处在 -38 eV 附近的能带表现出较强的局域性, 这是由 Mg 的 2p 态电子所占据. 而 -16 eV 附近的能带也呈现一定局域性, 是由 Be 2s2p 态电子与 O 2p 态电子共同占据. 由于不同 Mg 组分下 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 价带顶的能带变化都较为缓慢, 可以预测 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的价带空穴具有较大质量.

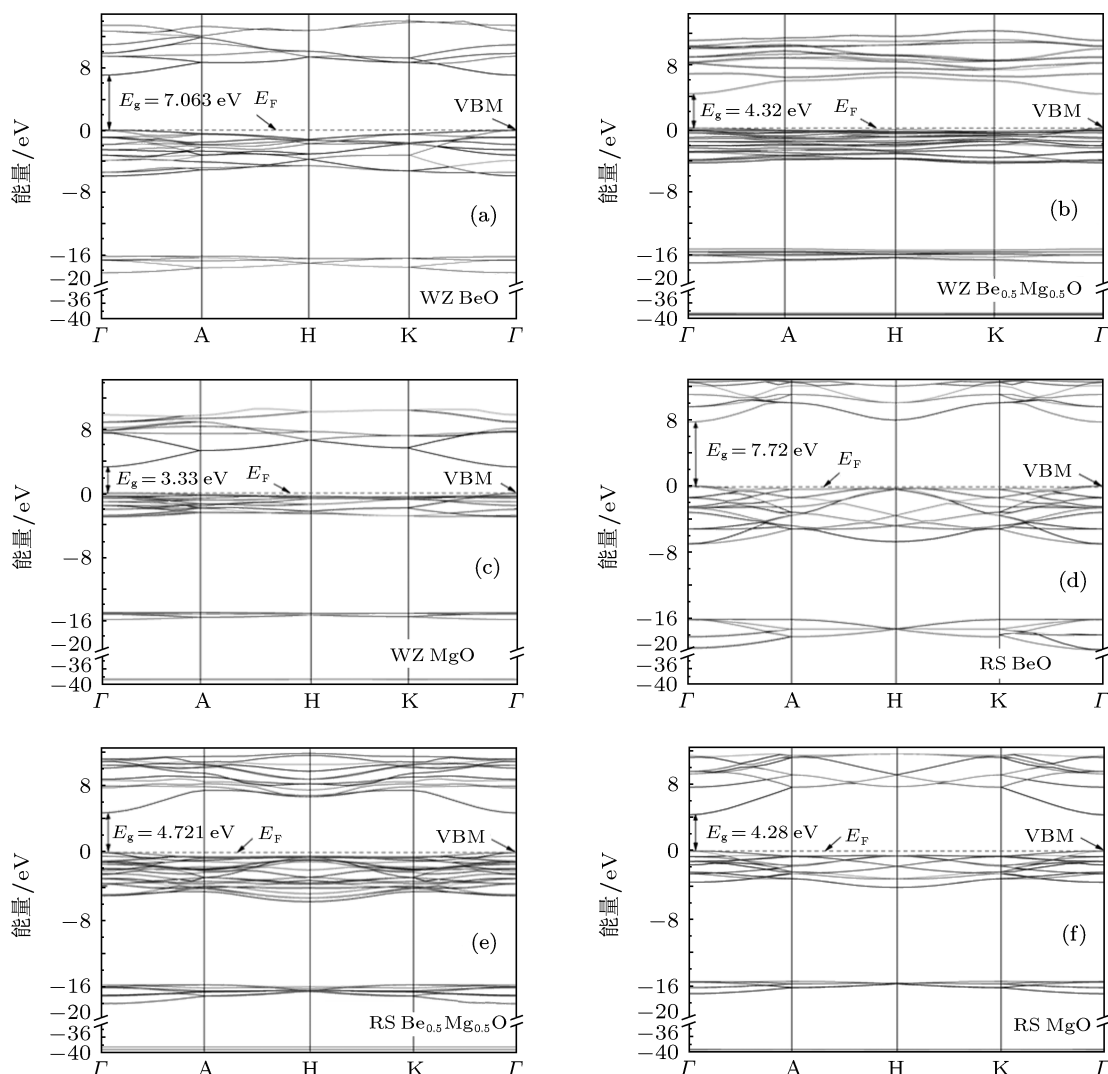


图4 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金能带图 (a), (b) 和 (c) 分别为纤锌矿 (WZ) BeO , $\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 和 MgO 能带图; (d), (e) 和 (f) 分别为岩盐矿 (RS) BeO , $\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 和 MgO 能带图

3.4 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙修正

图5给出纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金能隙与 Mg 组分的变化关系. 根据图5的能隙计算结果 (虚线标出) 知, 理论得到的纤锌矿 BeO 能隙值为 7.063 eV , 比实验值 $10.6 \text{ eV}^{[13]}$ 要小 33.4% , 计算得到的岩盐矿 MgO 值为 4.28 eV , 与实验值 $7.8 \text{ eV}^{[14]}$ 相比, 也偏小 45% 左右. 一般认为, 密度泛函理论在求解 Kohn-Sham 方程时, 没有考虑到研究体系的激发态情况, 造成激发态电子间的关联效应被低估, 从而引起理论值要比实验值偏小 $30\%—50\%$, 但对于研究不同掺杂组分下同一材料体系性能的变化规律, 得到的理论结果仍有意义^[24]. 为了使能隙计算值与实验值 (或预测值) 相一致, 就需要对能隙计算值进行修正. 目前能隙

的修正方法有多种, 如 GW 模型法^[25]、LDA+U 法^[26] 和剪刀算子法^[27]. 本文在剪刀算子法的基础上, 假设 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙差与 Mg 组分 x 成线性关系, 得到 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙修正公式:

$$E_{g,\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}}^{\text{cor}} = E_{g,\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}}^{\text{cal}} + (1-x) \cdot \Delta E_{\text{BeO}} + x \cdot \Delta E_{\text{MgO}}, \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{BeO}} &= E_{g,\text{BeO}}^{\text{exp}} - E_{g,\text{BeO}}^{\text{cal}}, \\ \Delta E_{\text{MgO}} &= E_{g,\text{MgO}}^{\text{exp}} - E_{g,\text{MgO}}^{\text{cal}}, \end{aligned}$$

上式 $E_{g,\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}}^{\text{cal}}$ 和 $E_{g,\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}}^{\text{cor}}$ 分别为 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙计算值和修正值, x 为 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的 Mg 组分, $E_{g,\text{BeO}}^{\text{exp}}$ 和 $E_{g,\text{BeO}}^{\text{cal}}$

分别为 BeO 的能隙实验值 (或预测值) 和计算值, $E_{g, \text{MgO}}^{\text{exp}}$ 和 $E_{g, \text{MgO}}^{\text{cal}}$ 分别为 MgO 的能隙实验值 (或预测值) 和计算值. 由 (4) 式就可以对 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙进行修正. 对于纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金, 我们选取的修正参数为纤锌矿 BeO 实验值 10.6 eV^[13] 和纤锌矿 MgO 预测值 1.655 eV^[28], 修正后的纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 能隙范围在 6.862—

10.6 eV 之间, 见图 5(a) 所示 (图中用黑方形标出). 对于岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金, 由于目前缺少岩盐矿 BeO 的实验值和预测值, 这里根据岩盐矿 MgO 的实验值 7.8 eV^[14] 通过剪刀算子法进行平移修正, 获得的岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 能隙范围在 7.8—11.24 eV 之间, 见图 5(b) 所示 (图中用黑三角形标出).

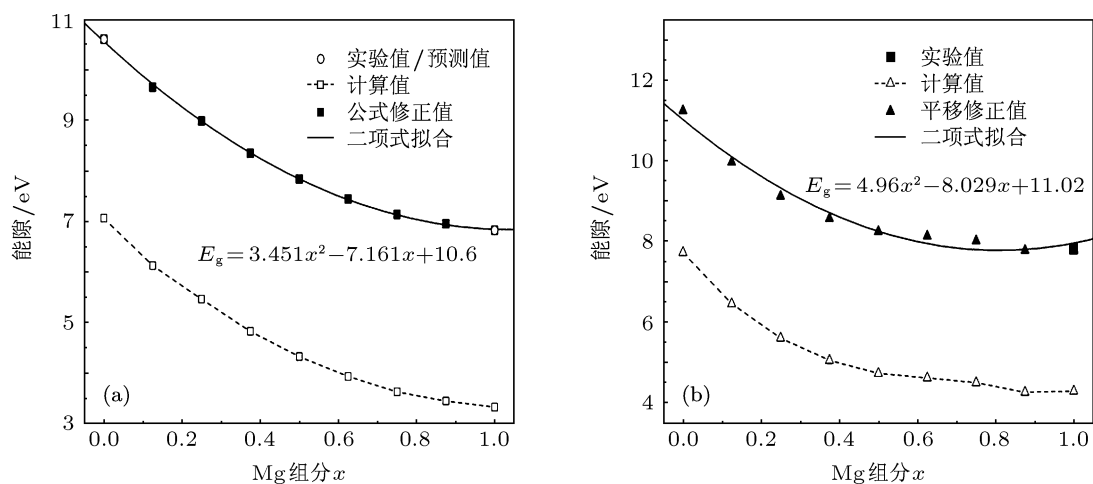


图 5 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 能隙计算值和修正值与 Mg 组分的变化关系 (a) 纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金, (b) 岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金

我们知道, 三元合金的能隙与掺杂组分的关系一般用二次项方程表示:

$$E_{g, \text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}}^{\text{cor}} = (1-x) \cdot E_{g, \text{BeO}}^{\text{exp}} + x \cdot E_{g, \text{MgO}}^{\text{exp}} - b \cdot x \cdot (1-x), \quad (5)$$

式中 b 为能隙弯曲系数, 是一个跟材料晶格常数、原子或离子半径、电负性和体系结构弛豫因子相关的量. 把上述 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙修正值通过 (5) 式拟合, 得到纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙弯曲系数 b 分别为 3.451 eV 和 4.96 eV. 这里 b 值很大可能是由于 Be 与 Mg 的离子半径相差较大所致. 为了得到完整的纤锌矿 BeO-MgO-ZnO 三元合金能隙值和弯曲系数与晶格常数的关系, 我们利用 (4) 式和 (5) 式对文献 [8] 的 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金和文献 [11] 的 $\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金进行能隙修正和拟合, 得到 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金和 $\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金的能隙修正值和弯曲系数 b 值也列于图 6 中. 由图 6 得知, 纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, $\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金的能隙与晶格常数关系都偏离线性拟合, 其中 $\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金偏离幅度最大, $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 合金偏离幅度最小, 但它们基本满足

二次项方程拟合. 它们的能隙弯曲系数 b 值存在如下关系: $b_{\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}} > b_{\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}} > b_{\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}}$. 由于 Be, Mg 和 Zn 的离子半径分别为 0.27, 0.57 和 0.60 Å, 所以 Be 与 Zn, Be 与 Mg 和 Mg 与 Zn 的离子半径差值分别为 0.33, 0.30 和 0.03 Å, 与 $b_{\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}}$, $b_{\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}}$ 和 $b_{\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}}$ 的值 6.8, 3.451 和 0.79 eV 相对应, 即对于同阴三元合金, 其阳离子半径相差越大, 其能隙弯曲系数 b 也就越大. 所以说纤锌矿 BeO-MgO-ZnO 三元合金的能隙弯曲系数 b 与阳离子半径的差值相关.

3.5 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的相结构稳定性

形成能可用于评估掺杂材料体系的相结构稳定性^[29]. 为了分析纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的相结构稳定性, 本文的形成能计算采用以下公式^[10,30]:

$$E_f^{\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}} = E_{\text{tot}}^{\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}} - (1-x)E_{\text{tot}}^{\text{BeO}} - xE_{\text{tot}}^{\text{MgO}}, \quad (6)$$

式中 $E_{\text{tot}}^{\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{BeO}}$ 和 $E_{\text{tot}}^{\text{MgO}}$ 分别对应 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, BeO 和 MgO 体系经结构优化

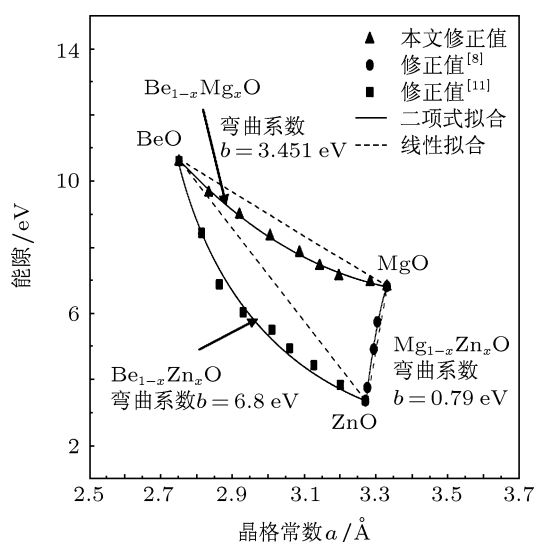


图6 纤锌矿 BeO-MgO-ZnO 三元合金的能隙与晶格常数的关系

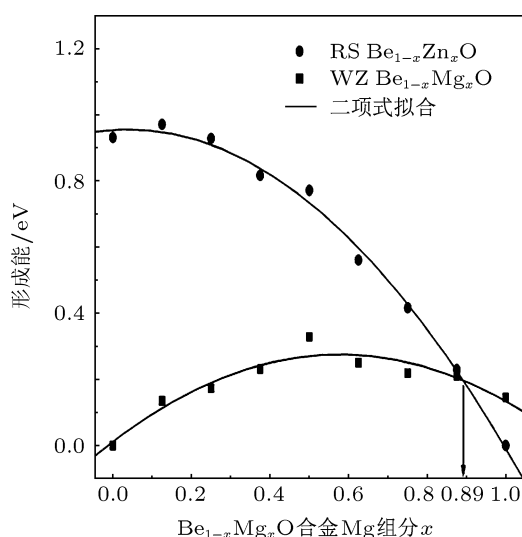


图7 纤锌矿(WZ)和岩盐矿(RS) Be_{1-x}Mg_xO 合金的形成能随 Mg 组分的变化关系

后的总能量, x 为 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的 Mg 掺杂组分. 由 (6) 式计算出的三元合金形成能大小可用于评价掺杂原子对三元合金结构的稳定性影响. 如果形成能为负值, 反映出掺杂后的合金体系比

原体系更稳定. 如果形成能为正值, 反映出掺杂后的合金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. 根据图 7 纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成能结果知, 不管是 Mg 掺杂纤锌矿 BeO 还是 Be 掺杂岩盐矿 MgO 形成的 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 三元合金, 其形成能都为正值, 表明掺杂后 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的稳定性在降低. 值得注意的是, 当 Mg 组分小于 0.89 时, 纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成能小于岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成能, 即此范围的纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构比岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构更稳定, 而当 Mg 组分高于 0.89 时, 岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构比纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金结构更稳定, 所以说 Mg 组分为 0.89 时是纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的相结构转换点.

4 结论

本文基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 研究了纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数、能带特性和相结构稳定性. 计算表明: 纤锌矿和岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数都随 Mg 组分的增大呈线性增大, 但能隙随 Mg 组分的增大而减少. 相同 Mg 组分下的 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金能隙, 岩盐矿结构要大于纤锌矿结构. 通过修正 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙计算值, 得到纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙修正值在 6.862—10.6 eV 之间, 岩盐矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的能隙修正值在 7.8—11.24 eV 之间, 它们对应的能隙弯曲系数 b 值分别为 3.451 eV 和 4.96 eV. b 值较大主要源于 Be 和 Mg 的离子半径相差较大. 此外, 文中分析了纤锌矿 BeO-MgO-ZnO 三元合金的能隙值和弯曲系数与晶格常数的关系. 通过计算 $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的形成能, 发现当 Mg 组分为 0.89 时, $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的纤锌矿相结构转变为岩盐矿相结构.

[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, Zhu S, Look D C, Wrobel J M, Jeong H M, White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **216** 330
 [3] Ryu Y R, Lee T S, White H W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 87
 [4] Park W I, Yi G C, Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2022

[5] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
 [6] 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
 [7] Kim W J, Leem T H, Han M S, Park I M, Ryu Y R, Lee T S 2006

- J. Appl. Phys.* **99** 096104
- [8] 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]
- [9] Chen X H, Kang J Y 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 025008
- [10] Ding S F, Fan G H, Li S T, Chen K, Xiao B 2007 *Physical B* **394** 127
- [11] 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]
- [12] Shi H L, Duan Y 2008 *Eur. Phys. J. B* **66** 439
- [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] Zhu Y Z, Chen G D, Ye H, Walsh A, Moon C Y, Wei S H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245209
- [15] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [16] Huang H C, Gilmer G H, de la Rubia T D 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
- [17] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [20] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [21] Amrani B, Rashid A, El Haj H F 2007 *Computational Materials Science* **40** 66
- [22] Vegard L 1921 *Z. Phys.* **5** 17
- [23] Fan X F, Sun H D, Shen Z X, Kuo J L, Lu Y M 2008 *J. Phys: Condens. Matter* **20** 235221
- [24] Zhang Y, Shao X H, Wang C Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5652 (in Chinese) [张云, 邵晓红, 王治强 2010 物理学报 **59** 5652]
- [25] Massidda S, Resta R, Posternak M, Baldereschi A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 16977
- [26] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys: Condens. Matter* **9** 767
- [27] Tang X, Lu H F, Zhao J J, Zhang Q Y 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 336
- [28] Wang Z J, Li S C, Wang L Y, Liu Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2992
- [29] 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]
- [30] de Paiva R, Alves J L A, Nogueira R A, de Oliveira C, Alves H W L, Scolfaro L M R, Leite J R 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **93** 2

Energy band properties and phase stability of $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy*

Zheng Shu-Wen[†] Fan Guang-Han Li Shu-Ti Zhang Tao Su Chen

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

(Received 26 February 2012; revised manuscript received 29 June 2012)

Abstract

The lattice constants, energy band properties and phase stabilities of wurtzite (WZ) and rocksalt (RS) $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys are investigated by the plan-wave pseudopotential method in the generalized gradient approximation based on the density functional theory. The theoretical results show that the lattice constants of WZ and RS $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys increase and their bandgaps decrease as the content x of Mg increases from 0 to 1. For the same Mg content values, the bandgap of RS $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy is greater than that of WZ $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy. The WZ phase will transit to the RS phase when the Mg content is about 0.89. In order to obtain the theoretical values in accordance with the experimental results, the bandgaps of WZ and RS $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys are corrected and the values of bandgap bowing parameter b are 3.451 eV and 4.96 eV for WZ $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and RS $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ respectively. The reason of large band gap bowing parameter b is attributed to a large difference in ionic radius between Be and Mg. Besides, the relations among energy bandgap, bowing parameter and lattice constant of wurtzite BeO-ZnO-CdO ternary alloy are analyzed.

Keywords: density-function theory, $\text{Be}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, energy band properties, phase stability

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, China (Grant Nos. 2010A081002005, 2011A081301003, 2012A080304016), Combination of the Ministry of Education Project in Guangdong Province, China (Grant No. 2010B090400192).

[†] E-mail: LED@scnu.edu.cn