

纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙弯曲系数的第一原理研究*

郑树文[†] 范广涵 张涛 苏晨 宋晶晶 丁彬彬

(华南师范大学, 光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2012年3月7日收到; 2012年6月22日收到修改稿)

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 对纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金进行能隙特性、弯曲系数和结构参数的计算. 结果表明: $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙和弯曲系数都随 Be 掺杂组分的增大而增大. 通过修正 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙值得知其合金弯曲系数 b 为 6.02 eV, 这与实验值接近. 纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙弯曲系数过大主要来源于体积形变和电荷转移的贡献. 文中还分析了 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数、平均键长和平均次近邻原子距离与 Be 组分的关系.

关键词: 第一性原理, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, 能隙, 弯曲系数

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

DOI: 10.7498/aps.62.037102

1 引言

ZnO 为新一代直接宽带隙 (3.37 eV) 半导体材料, 常温下呈纤锌矿稳定结构, 具有低介电常量、大光电耦合率、高化学稳定性和优良光电等特性. 其激子束缚能 (60 meV) 比室温的离化能 (26 meV) 大, 因此在室温或更高温度下仍可实现有效的紫外光发射, 是一种紫外和蓝光发射方面很有发展前景的光电材料, 在发光二极管、光催化、探测器和太阳能电池等方面有巨大应用潜力, 所以近年来一直受到人们的极大关注^[1-5].

作为一种功能器件材料, ZnO 除了要实现有效的 p 和 n 型掺杂外, 还需要获得较大范围的能隙调节^[6]. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ^[7-10] 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 的稳定相为岩盐矿结构, 而 ZnO 的稳定相为纤锌矿结构, 从而造成纤锌矿 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金中 Mg 的溶解度不高^[9,10], 这限制了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙可调范围. 为解决

此问题, Ryu 等^[11,12] 提出用 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金代替 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的思想, 并通过采用混合束沉积 (HBD) 的实验方法, 成功在 c- Al_2O_3 基板上制备出 Be 组分在 0 至 1 之间的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜. 经检测分析, 该 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜不出现相分离问题, 由此得到的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙范围在 3.37—10.6 eV 之间, 这覆盖了紫外和深紫外区域, 大大拓宽了 ZnO 基器件的应用领域. Jeong 等^[13] 通过使用混合等离子体 MBE/EBD 方法研制出低 Be 组分的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金, 通过分析得知 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙弯曲系数为 6.32 eV, 该结果与 Ding 等^[14] 通过第一性原理计算得到的弯曲系数值相差 11% 左右. Duan 等^[15] 也利用理论方法研究 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的弯曲系数与 Be 组分的关系, 结果发现: 不同 Be 组分的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金弯曲系数差异明显, 当 Be 组分处于 0.125 至 0.875 之间时, 其所对应的弯曲系数值由 3.984 eV 增大至 12.286 eV. 而 Lü 等^[16] 对相同范围 Be 组分 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的弯曲系数进行分析, 得到的结果显示弯曲系数由 3.03 eV 增大至 4.55 eV. 这显然与 Duan 等的研究结果不同.

* 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, 2012A080304016) 和广东省教育部产学研结合项目 (批准号: 2010B090400192) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: LED@senu.edu.cn

由于能隙弯曲系数对合金材料的能隙调节起重要作用, 而目前 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙弯曲系数的研究结果差异明显, 所以迫切需要从能隙弯曲系数的物理来源上深入分析. 为此, 本文根据密度泛函理论, 通过采用平面波超软赝势方法对纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙增大机理和弯曲系数的物理来源进行研究, 以期为同行开展 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和其他 ZnO 合金的能隙调节工作提供理论指导.

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

本文计算的模型为 ZnO ($2 \times 2 \times 1$) 超原胞, 是通过在 ZnO 单胞的 a, b 基矢量方向上分别扩展两个单位得到的. 由于 ZnO 的单胞包含 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子, 所以该 ZnO 超原胞包括了 16 个原子. 当其中一个 Zn 原子被 Be 原子取代时, 便形成 $\text{Be}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 合金. 通过改变超原胞中取代 Zn 原子的 Be 原子数, 就可以得到不同 Be 掺杂组分的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金 ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ 和 1). 文中计算采用的初始晶格参数为实验值^[4].

2.2 计算方法

本文的第一性原理计算工作是由 **Material studio** 软件中的 **Castep** 模块^[17] 完成. 利用电子与电子之间的相互作用交换和相关势用广义梯度近似 (GGA) 的 **PW91** 泛函^[18] 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^[19] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 $\text{Zn } 3d^{10}4s^2$, $\text{Be } 2s^2$ 和 $\text{O } 2s^2 2p^4$ 组态作为价电子处理. 为获得精度高的计算结果, 本文选取的平面波截断能量为 400 eV, 全布里渊区求和的 **Monkhorst-Pack**^[20] 型 k 点网格为 $4 \times 4 \times 5$, 收敛测试表明, 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 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶胞和原子坐标进行优化, 模型优化采用 **BFGS** 算法^[21], 自洽优化标准有四个: 能量精度设为 5.0×10^{-6} eV/atom; 原子间相互作用力精度设为 0.01 eV/Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$); 晶体内应力精度设为 0.02 GPa; 原子最大位移精度设为 5.0×10^{-4} Å. 程序优化完成的标志是该四个精度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

先对纤锌矿 ZnO 超原胞进行结构优化与结构参数的计算, 结果如表 1 所示. 计算得到的 ZnO 晶格常数 $a = 3.276 \text{ Å}$, $c = 5.291 \text{ Å}$. 结合能为 7.7 eV/pair, 与文献实验值^[4] 仅偏差 1.63% 和 2.4%, 位置 u 和 c/a 值也与前人的文献研究结果^[22,23] 相一致, 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 结构参数和结合能 E_b

$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a	u	$E_b/\text{eV}\cdot\text{pair}^{-1}$	文献
3.276	5.291	1.615	0.379	7.704	本文
3.258	5.220	1.602		7.52	实验 ^[4]
3.283	5.309	1.617	0.379	7.2	理论 ^[22]
3.280	5.297	1.615		7.53	理论 ^[23]

3.2 纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙修正

根据纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的结构优化结果, 计算了不同 Be 掺杂组分下 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙, 结果见图 1 的计算值 (用空圆圈表示). 显然得到的能隙计算值比 **Jeong**^[13], **Khoshman**^[14] 和 **Yu** 等^[25] 的实验值要小, 这是由于密度泛函理论在处理固体的多粒子体系激发态时, 对半导体和绝缘体的能隙考虑不足, 造成计算值要比实验值小 30%—50%, 甚至更多. 但对于研究同一结构体系, 仅改变 Be 的掺杂组分, 这样获得的一系列能隙值具有可比性^[26]. 为了使计算值与实验值接近, 根据纤锌矿 ZnO 能隙实验值 3.37 eV^[2] 和 BeO 能隙实验值 10.6 eV^[11] 对纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙计算值进行修正. 修正采用以下公式表示

$$E_{g,\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}}^{\text{cor}} = E_{g,\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}}^{\text{cal}} + x \cdot (E_{g,\text{BeO}}^{\text{exp}} - E_{g,\text{BeO}}^{\text{cal}}) + (1-x) \cdot (E_{g,\text{ZnO}}^{\text{exp}} - E_{g,\text{ZnO}}^{\text{cal}}). \quad (1)$$

式中 $E_{g,\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}}^{\text{cal}}$, $E_{g,\text{BeO}}^{\text{cal}}$ 和 $E_{g,\text{ZnO}}^{\text{cal}}$ 分别表示 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金、 BeO 和 ZnO 体相的能隙计算值, $E_{g,\text{BeO}}^{\text{exp}}$ 和 $E_{g,\text{ZnO}}^{\text{exp}}$ 分别表示 BeO 和 ZnO 体相的能隙实验值, x 为纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的 Be 掺杂组分. 根据 (1) 式, 我们修正 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙的结果 (实心圆圈标出) 绘于图 1 中. 比较能隙的修正值与实验值, 可知 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙修正结果与

文献实验值^[13,24,25]相一致. 我们知道, 三元合金材料的能隙与合金掺杂组分的关系一般可用二次方程来描述^[13,13]:

$$E_{g,Be_xZn_{1-x}O}^{cor} = (1-x) \cdot E_{g,ZnO}^{exp} + x \cdot E_{g,BeO}^{exp} - b \cdot x \cdot (1-x), \quad (2)$$

这里的 b 为能隙弯曲系数, 是一个与合金材料的晶格常数、电负性和体系结构弛豫等因素相关的量. 把上述纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的能隙修正值通过 (2) 式进行拟合, 得到 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的能隙弯曲系数 b 值为 6.02 eV, 该值与 Jeong 等^[13] 的实验值 6.32 eV 接近.

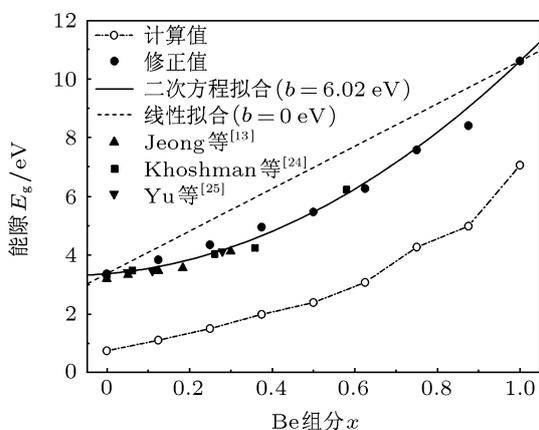


图 1 不同 Be 组分的纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 的能隙修正值与实验值比较

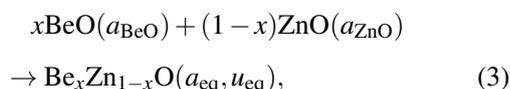
3.3 纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的能隙增大机理

由图 1 的理论值和实验值知, 纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的能隙随 Be 掺杂组分的增大而增大. 为了分析该能隙的增大机理, 我们计算了 Be 掺杂纤锌矿 ZnO 的前后差分电荷密度图和不同 Be 组分下纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的结合能, 如图 2 所示. 对比图 2(a) 和 (b) 不难看出, 当 Be 原子取代 Zn 原子后, O 原子的周围电荷分布发生明显变化, 电子发生转移, Zn—O 的离子键特性转变成 Be—O 的共价键特性, 这样的电荷变化导致 Be—O 键的电子云重叠程度比 Zn—O 键要大, 造成键能 (结合能) 的增大, 从而引起禁带宽度的增大. 由图 2(c) 可知, 当 Be 掺杂组分继续增大, $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的结合能也逐渐增大, 其禁带宽度也随之增大, 这是 Be 组分增大引起 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金能隙增大的原因.

3.4 纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的能隙弯曲系数与物理来源

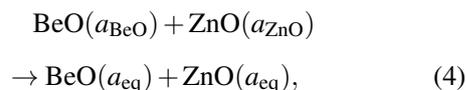
上述由 (2) 式求解的纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金能隙弯曲系数 b 为 6.02 eV, 这是纤锌矿 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的平均能隙弯曲系数, 因为它是对全 Be 组分的 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金能隙进行拟合获得. 为了更好分析 Be 掺杂组分对能隙弯曲系数的影响, 我们计算了 Be 组分从 0.125 至 0.875 的 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金能隙弯曲系数, 结果如图 3 所示. 由图 3 知, 不同 Be 组分的 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金能隙弯曲系数差别明显, 从 Be 组分为 0.125 时的 3.914 eV 逐渐增大到 Be 组分为 0.875 时的 11.82 eV. 图 3 显示本文的能隙弯曲系数计算结果与 Duan 等^[15] 的理论结果相一致, 也与 Yu 等^[25] 的实验值相近 (对低 Be 组分的 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金).

由于 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的能隙弯曲系数比 $Mg_xZn_{1-x}O$ 和 $Cd_xZn_{1-x}O$ 合金要大, 而且不同 Be 组分的 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金能隙弯曲系数很不同, 所以理解 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金能隙弯曲系数的物理来源很有必要. Zunger 等^[27-29] 认为, 对能隙弯曲系数产生贡献的因素来源于体积形变 (b_{VD})、电荷交换 (b_{CE}) 和结构弛豫 (b_{SR}) 三部分. 对于给定 Be 组分的 $Be_xZn_{1-x}O$ 三元合金, 其服从以下的反应过程:



(3) 式中的 a_{BeO} 和 a_{ZnO} 分别为 BeO 和 ZnO 体材料经结构优化后的平衡晶格常数, a_{eq} 和 u_{eq} 分别为三元合金 $Be_xZn_{1-x}O$ 结构优化后的平衡晶格常数和平衡内坐标, x 为 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的 Be 组分. 根据 Zunger 的思想, (3) 式的反应过程可以分解成以下三个步骤.

第一步是分解体积形变对能隙弯曲系数的影响, 对应的 b_{VD} 值反映出 BeO 和 ZnO 体材料在拉伸和受压时的能隙变化, 这是由于它们的晶格常数与三元合金晶格常数存在差异所致, 通过 (4) 式表示



这里 $a_{eq} = a(x)$, 与不同 Be 组分的 $Be_xZn_{1-x}O$ 结构优化结果相关. 由 (4) 式, 得到体积形变 b_{VD} 值为

$$b_{VD} = \frac{E_{g,BeO}(a_{BeO}) - E_{g,BeO}(a_{eq})}{1-x}$$

$$+ \frac{E_{g,ZnO}(a_{ZnO}) - E_{g,ZnO}(a_{eq})}{x}. \quad (5)$$

第二步是分解合金原子的电荷交换对能隙弯曲系数的影响, 对应的 b_{CE} 值反映出 BeO 和 ZnO 二元合金结合成 $Be_xZn_{1-x}O$ 三元合金过程中各原子之间电荷的转移对能隙产生的影响, 这是与原子电负性相关的量. 但该值不考虑三元合金中原子的结构弛豫影响, 用 (6) 式表示:

$$xBeO(a_{eq}) + (1-x)ZnO(a_{eq}) \rightarrow Be_xZn_{1-x}O(a_{eq}, u) \quad (6)$$

由此得到的电荷交换 b_{CE} 值为

$$b_{CE} = \frac{E_{g,BeO}(a_{eq})}{1-x} + \frac{E_{g,ZnO}(a_{eq})}{x} - \frac{E_{g,Be_xZn_{1-x}O}(a_{eq}, u)}{x \cdot (1-x)}. \quad (7)$$

第三步是分解合金中各原子的结构弛豫对能隙弯曲系数的影响, 对应的 b_{SR} 值反映出由二元合金结合成三元合金过程中, 合金内部的原子受力不均, 为释放体内应力, 各原子发生结构弛豫, 用 (8) 式表示:

$$Be_xZn_{1-x}O(a_{eq}, u) \rightarrow Be_xZn_{1-x}O(a_{eq}, u_{eq}) \quad (8)$$

由此得到的结构弛豫 b_{SR} 值为

$$b_{SR} = \frac{E_{g,Be_xZn_{1-x}O}(a_{eq}, u) - E_{g,Be_xZn_{1-x}O}(a_{eq}, u_{eq})}{x \cdot (1-x)}. \quad (9)$$

这样不同 Be 组分下 $Be_xZn_{1-x}O$ 三元合金的能隙弯曲系数 b 值就表示为

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}. \quad (10)$$

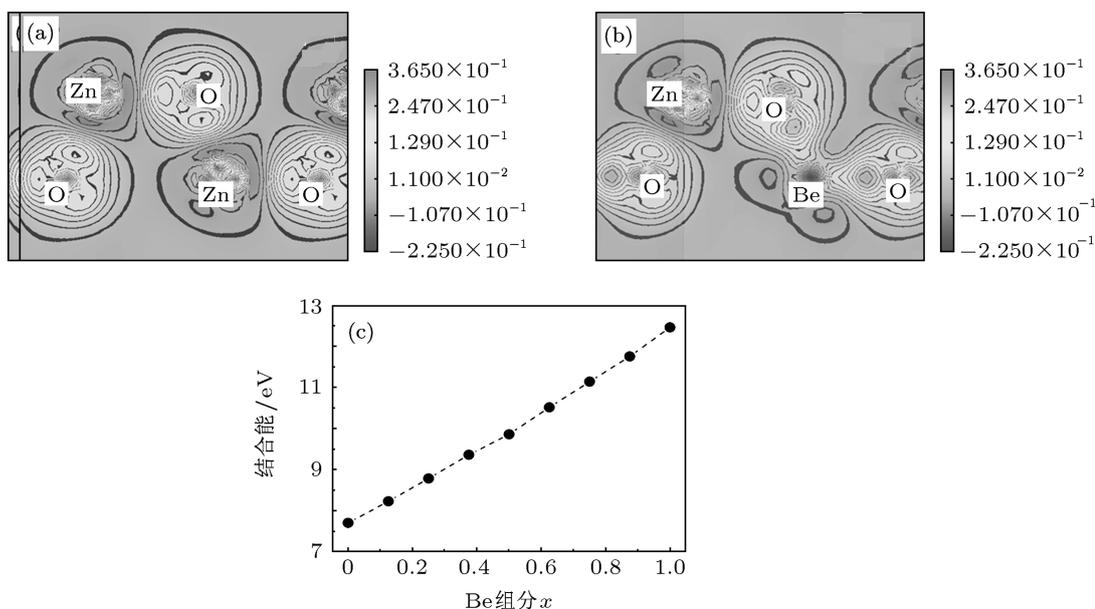


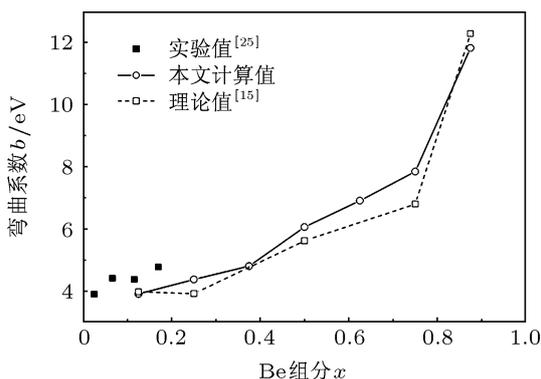
图2 纤锌矿 ZnO (a) 和 $Be_xZn_{1-x}O$ (b) 的差分电荷密度图以及结合能与 Be 组分的关系 (c)

根据 (5), (7), (9) 和 (10) 式, 我们计算了 Be 组分为 0.25, 0.5 和 0.75 时的体积形变 (b_{VD})、电荷交

换 (b_{CE}) 和结构弛豫 (b_{SR}) 对能隙弯曲系数 b 产生的贡献量, 见表 2.

表2 $Be_xZn_{1-x}O$ 合金的能隙弯曲系数 b 与实验值和理论值比较, 其中 b 值的贡献来源于体积形变 (b_{VD})、电荷交换 (b_{CE}) 和结构弛豫 (b_{SR}) 三部分 (表中单位为 eV)

	Be _x Zn _{1-x} O 合金			平均能隙弯曲系数 b	理论值 ^[14]	实验值 ^[13]
	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$			
b_{VD}	3.536	4.132	4.763			
b_{CE}	1.16	2.416	4.355			
b_{SR}	-0.316	-0.486	-1.268			
b	4.38	6.062	7.849	6.02	5.6	6.32

图3 纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的弯曲系数 b 与 Be 组分的关系

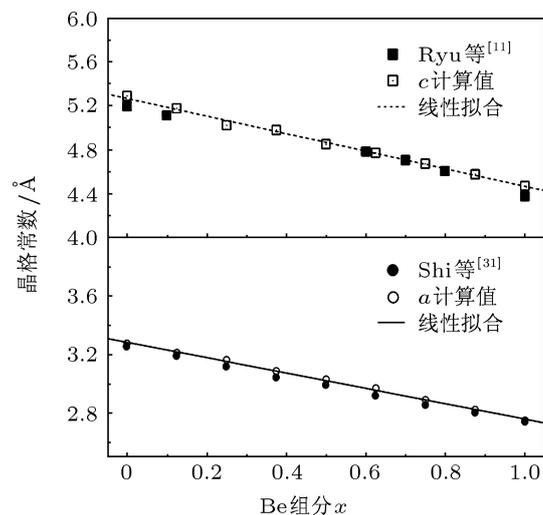
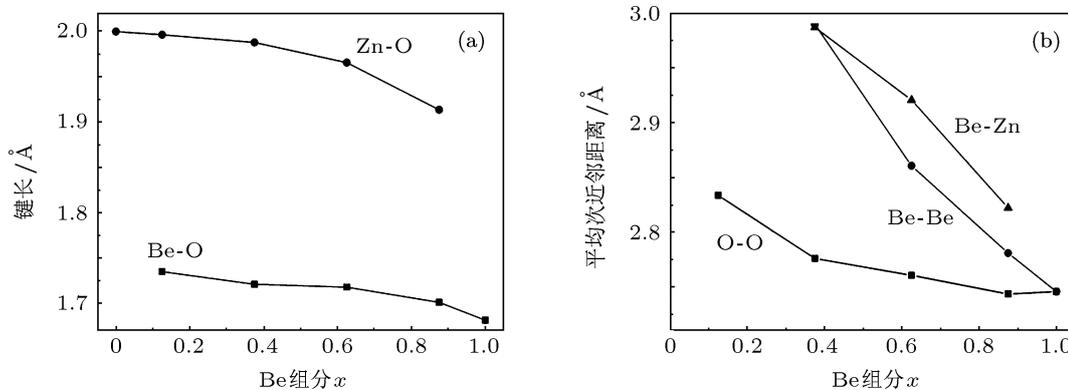
由表 2 的数据可知: 1) 对于不同 Be 组分的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金, 体积形变 (b_{VD}) 对能隙弯曲系数 b 的影响都为最大, 其中 b_{VD} 对 $\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金的 b 影响达到 80.7%, 该 b_{VD} 值较大主要是归因于纤锌矿 BeO 和 ZnO 的晶格常数之间存在较大的失配 (约 16.6%), 因此, 当 Be 掺入 ZnO 时容易诱导 $\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 合金内部产生无序结构并主要控制了合金的能隙变化; 2) 虽然电荷交换 (b_{CE}) 对能隙弯曲系数 b 的贡献不及体积形变 (b_{VD}) 大, 但其影响也不小, 其中 b_{CE} 对 $\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ 合金的 b 影响达到 39.9%, b_{CE} 值较大主要源于 Be 和 Zn 原子的电负性差异明显, 根据泡利的电负性标度知, Be 和 Zn 原子的电负性失配度达到 4.8%; 3) 结构弛豫 (b_{SR}) 对能隙弯曲系数 b 的贡献很小, 对于 $\text{Be}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$ 合金, b_{SR} 值为 -1.268 eV, 不到 b_{VD} 的 26.6% 和 b_{CE} 的 29.1%, 这里 b_{SR} 值为负值, 表明合金中原子的结构弛豫有利于释放体内应力, 降低能隙的弯曲系数. Amrani 等^[30] 在分析 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ 合金时, 也得到 b_{SR} 为负值的结果. 从表 2 的能带

弯曲系数得知, 我们通过全组分拟合修正值得到的能隙弯曲系数 b 值 6.02 eV 与 $\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ 合金的 b 值 6.062 eV 非常接近, 这是平均能隙弯曲系数的名字由来. 我们得到的平均能隙弯曲系数 b 值比 Ding 等^[14] 的理论值更接近实验值^[13].

3.5 纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的结构参数

由于能隙弯曲系数 b 值与体积形变 (b_{VD})、电荷交换 (b_{CE}) 和结构弛豫 (b_{SR}) 三部分相关, 而这三部分都与晶格常数、键长等结构参数相关, 所以有必要分析 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数和键长受 Be 掺杂组分的影响情况.

图 4 给出 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数与 Be 组分的变化关系. 由图 4 知, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的晶格常数 a 和 c 都随 Be 组分的增大而线性减少, 我们的

图4 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的晶格常数 a 和 c 与 Be 组分关系图5 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的平均键长 (a) 和平均次近邻原子距离 (b) 与 Be 组分关系

晶格常数计算结果跟 Ryu 等^[11]的实验值和 Shi 等^[31]的理论值相一致. 图 5 为平均键长和平均次近邻原子距离与 Be 掺杂组分的关系. 平均键长和平均次近邻原子距离的计算采用 Conolly-Williams 方法^[32]. 由图 5(a) 知, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金中 Zn—O 和 Be—O 的平均键长都随 Be 掺杂组分的增大而逐渐减少, 又由于 Be 离子半径小于 Zn 离子半径, 所以 Be 组分的增大就造成 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数减少 (参照图 4), 图 2 的差分电荷密度图也显示 Be—O 的键长要比 Zn—O 键长小. 图 5(b) 给出不同 Be 组分下 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的平均次近邻原子距离 $d_{\text{O-O}}$, $d_{\text{Be-Be}}$ 和 $d_{\text{Be-Zn}}$ 的理论值. $d_{\text{O-O}}$, $d_{\text{Be-Be}}$ 和 $d_{\text{Be-Zn}}$ 都随 Be 组分的增大在减少, 并且 $d_{\text{O-O}}$ 为最小. 当 Be 组分为 0.375 时, $d_{\text{Be-Zn}}$ 和 $d_{\text{Be-Be}}$ 都接近 2.99 Å. 而当 Be 组分为 1 时, $d_{\text{Be-Be}}$ 和 $d_{\text{O-O}}$ 都等于 2.746 Å, 显示出纤锌矿 BeO 体相中的 Be 位和 O 位是以等价的六角密堆积反向套构而成.

4 结论

本文基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 对 Be 掺杂纤锌矿 ZnO 的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金进行能隙特性、弯曲系数和结构参数的计算和分析, 结果表明: Be 掺入 ZnO 造成 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的结合能增大, 从而引起 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金能隙的变宽. 通过对纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的能隙进行修正和拟合, 得到该合金的平均能隙弯曲系数 b 值为 6.02 eV, 该值过大主要来源于体积形变 b_{VD} 和原子电荷转移 b_{CE} 的贡献, 而结构弛豫 b_{SR} 对 b 值的影响较小. $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的晶格常数随 Be 组分的增大线性减少, 这是由于 Be—O 平均键长比 Zn—O 平均键长小以及 Be 离子半径比 Zn 离子半径小的原因. 此外, 计算得知 O—O, Be—Be 和 Be—Zn 的平均次近邻原子距离随 Be 组分的增大逐步减小, 其中 O—O 的平均次近邻原子距离为最小.

- [1] Service R F 1997 *Science* **276** 5314
- [2] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
- [3] Aoki T, Hatanaka 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, Shaikat A, Saeed A 2009 *J. Phys. Chem. 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] 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
- [12] Kim W J, Leem T H, Han M S, Park I M, Ryu Y R, Lee T S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 096104
- [13] Jeong T S, Kim J H, Park D S, Yu J H, Kim T S, Youn C J, Hong K J 2009 *J. Korean Phys. Soc.* **55** 2548
- [14] Ding S F, Fan G H, Li S T, Chen K, Xiao B 2007 *Physica B* **394** 127
- [15] Duan Y F, Shi H L, Qin L X 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2930
- [16] Lü B, Zhou X, Ling R F, Wang X L, Yang X D 2011 *Chin. Phys. B* **20** 036104
- [17] Huang H C, Gilmer G H, Tomas D, de La R 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
- [18] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [21] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [22] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [23] 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]
- [24] Khoshman J M, Ingram D C, Kordesch M E 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 091902
- [25] Yu J H, Park D S, Kim J H, Jeong T S, Youn C J, Hong K J 2010 *J. Mater. Sci.* **45** 130
- [26] Zhang Y, Shao X H, Wang Z Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5652 (in Chinese) [张云, 邵晓红, 王治强 2010 物理学报 **59** 5652]
- [27] Zunger A, Jaffe J E 1983 *Appl. Phys. Lett.* **51** 662
- [28] Bernard J E, Zunger A 1987 *Phys. Rev. B* **36** 3199
- [29] Jaffe J E, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **29** 1882
- [30] Amerani B, Rashid A, El Haj H F 2007 *Comput. Mater. Sci.* **40** 66
- [31] 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]
- [32] Conolly J W D, Williams A R 1983 *Phys. Rev. B* **27** 5169

First-principles study on the energy bandgap bowing parameter of wurtzite $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}^*$

Zheng Shu-Wen[†] Fan Guang-Han Zhang Tao Su Chen
Song Jing-Jing Ding Bin-Bin

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

(Received 7 March 2012; revised manuscript received 22 June 2012)

Abstract

First-principles plan-wave pseudopotential method is used to calculate the energy bandgap properties, bowing parameters and structural properties of wurtzite $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys. The results show that the energy bandgaps and bowing parameters of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys increase with Be content increasing. We find the energy bandgaps corrected of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys to be in accordance with the experimental value. The reason about the energy bandgap broadening is also analyzed. The average bowing parameter of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys is 6.02 eV, which is in good agreement with previous experimental result. The bowing parameter mostly arises from volume deformation of alloy and charge transfer effect. Furthermore, we analyze the changes of lattice parameter, average bond length and average second-neighboring distance with Be content in $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys.

Keywords: first-principles, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, energy bandgap, bowing parameter

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

DOI: 10.7498/aps.62.037102

* 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).

[†] Corresponding author. E-mail: LED@snu.edu.cn