

Mg 掺杂 ZnO 所致的禁带宽度增大现象研究*

靳锡联 娄世云 孔德国 李蕴才 杜祖亮†

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

(2006 年 1 月 4 日收到 2006 年 3 月 27 日收到修改稿)

采用第一性原理的超软赝势方法, 研究了纤锌矿 ZnO 及不同量 Mg 掺杂 ZnO 合金的电子结构. 理论计算表明, Mg 的掺杂导致 ZnO 晶体的禁带宽度增大. 研究发现, Zn 4s 态决定导带底的位置, Mg 的掺入导致 Zn 4s 态向高能端的偏移是导致禁带宽度增大的根本原因.

关键词: 密度泛函理论, 赝势, Mg 掺杂 ZnO

PACC: 7115M, 7115H

1. 引言

近 10 年来, 由于光电信息技术的发展, 紫外短波光电器件成为研究的热点. ZnO 是一种宽带隙半导体材料, 由于它在紫外波段存在受激发射而成为一种重要的光电材料并引起人们的极大重视^[1-3]. 研究发现, 在 ZnO 中掺入 Mg 可形成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金. 通过控制 Mg 的含量能有效地调节 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金的禁带宽度: 可以由原来的 3.3 eV 增加到 4.0 eV^[4]. 而近年来有报道 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的带隙可以在 3.3—7.9 eV^[5] 之间变化. 这使得 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金在紫外波段光电器件方面显示出更广阔的应用前景. 目前, 在实验上人们对这类合金材料的制备、结构及其光电特性开展了广泛研究, 例如 Bhattacharya 等通过激光脉冲沉积的方法制备出宽带隙的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金薄膜^[6], Shama、陈奶波等研究了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金的结构和光学特性^[7,8], Ip, Yang 等报道了有关 $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ p-n 结电特性的研究^[9,10] 等. 但对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金的基本性质的理论研究并不多, 对 ZnO 的电子结构分析的研究也较少, 对 Mg 掺杂 ZnO 引起蓝移现象原因的分析更是少有报道.

第一性原理赝势计算方法广泛应用于材料计算中^[11-14], 例如林哲帅等计算了 $NaNO_2$ 的光学系数^[15]; Zhang 等研究了 $H_2Ti_3O_7$ 纳米管的形成机

理^[16]. 张勇等研究了 Fe 掺杂锐钛矿 TiO_2 的红移现象^[17] 等. 在这些计算中, 计算结果与实验结果符合得很好. 本文利用第一性原理赝势方法, 对 Mg 掺杂 ZnO 问题进行了研究, 并对其蓝移现象的微观机理进行了细致地分析.

2. 模型构建与计算方法

2.1. 模型构建

本文中 ZnO 晶体的超原胞包括 16 个原子, 即在 ZnO 晶胞的 a, b 基矢量方向上分别扩展两个单位得到 $(2 \times 2 \times 1)$ 的 ZnO 超原胞, 如图 1 所示. 这样主要是考虑到实际 ZnO 晶体体相结构的特征, 同时也能满足计算时平衡掺杂比例与减少计算量的要求.

2.2. 计算方法

本文计算工作采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT^[18]) 结合平面波赝势方法的 CASTEP (cambridge serial total energy package) 软件包完成^[19]. 文中, 电子与电子间相互作用中的交换相关效应通过广义梯度近似 (GGA) 的 PW91^[20] 的计算方案来处理, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展, 为尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, U_{sp})^[21] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 O, Mg, Zn 各原子的

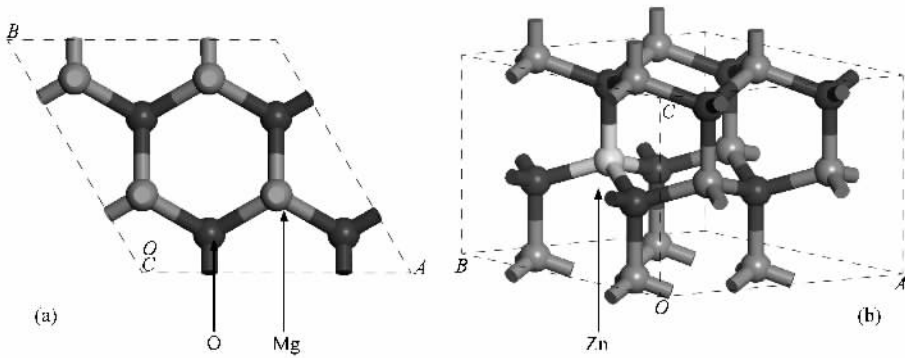


图1 沿晶胞 a, b 基矢量方向扩展两个单位后得到的 $(2 \times 2 \times 1)$ 超原胞 (a) ZnO 超原胞(俯视图) (b) $Mg_{0.125}Zn_{0.875}O$ 超原胞(透视图)

价电子组态分别为 $O:2s^2 2p^4, Mg:2p^6 3s^2, Zn:3d^{10} 4s^2$. 在倒易的 k 空间中,通过平面波截断能(E_{cut})的选择,可以改变平面波基矢的多少,从而改变计算精度.同时可以运用快速傅里叶变化(fastfourier transform, FFT^[22])技术,使能量、作用力等计算在实空间和倒空间快速转换.系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[23-24]方案来选择 k 空间网格点,布里渊区 k 矢的选取为 $4 \times 4 \times 5$.基态能量计算应用了 pulay 密度混合法^[25],自洽精度设为 1.0×10^{-6} eV/atom,平面波截断能 E_{cut} 设为 340 eV.

3. 结果与讨论

3.1. ZnO 结构优化

纤锌矿 ZnO 属六角晶系,其空间群为 $P6_3mc$,晶格常数 $a = 3.249 \text{ \AA}, c = 5.206 \text{ \AA}$,室温禁带宽度约为 3.3 eV ^[27],每个晶胞中包含两个 ZnO 单元.为获得 ZnO 基态晶格属性,确定晶格常数 a 和 c ,对 ZnO 超原胞进行几何结构优化.按照超原胞能量与体积关系的最小化原理得超原胞的晶格结构参数如表 1 所示.由表 1 可以看出经优化后得到的体积 V_0 与实验值偏差约为 2%, c/a 值为 1.607 与实验值 1.602 符合得很好.

表 1 优化 ZnO 几何结构参数所得结果与实验值的对照

	计算的超原胞/ \AA	折合晶胞/ \AA	实验晶胞/ \AA
a	6.542	3.271	3.249
c	5.257	5.257	5.206
c/a	0.804	1.607	1.602
V_0	194.439	48.609	47.592

3.2. ZnO 的能带与态密度

沿布里渊区高对称点的本征 ZnO 的能带结构如图 2 所示,图中零点为费米能级.计算所得禁带宽度(E_g)值为 0.9556 eV .在 GGA 模型中,由于激发态电子之间的关联作用被低估,从而使得禁带宽度计算值远小于实验值^[26].本征 ZnO 的价带(VB)在费米能级之下,导带(CB)在费米能级之上,价带顶和导带底之间的光跃迁最可能出现在 K 值为 G 点的位置,所以为典型的直接带隙半导体能带结构.

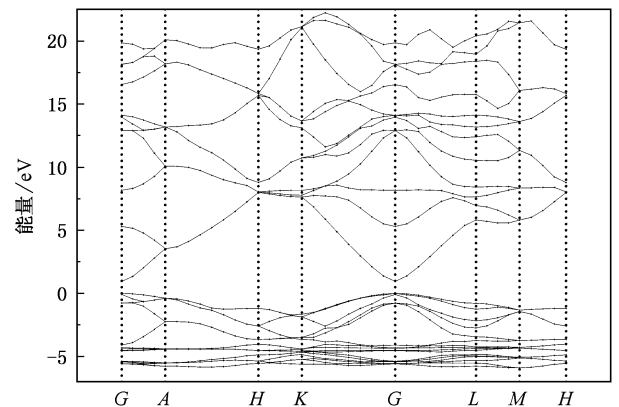


图2 纤锌矿 ZnO 能带结构图

由本征 ZnO 的态密度曲线(图 3 所示)可以看出, ZnO 的价带可分为两部分:即价带的低能端($-6.60 \sim -3.80 \text{ eV}$)主要来源于 Zn 的 3d 态,少部分来源于 O 的 2p 态(O 2p 态面积仅占到 Zn 3d 态面积的 16%左右);价带的高能端($-3.80 \sim -0.41 \text{ eV}$)主要是 O 2p 态的贡献,少部分来源于 Zn 3d 态(Zn 3d 态面积仅占到 O 2p 态面积的 24%左右). ZnO 的导带(CB)部分主要由 Zn 的 4s 态及 4p 态构成.

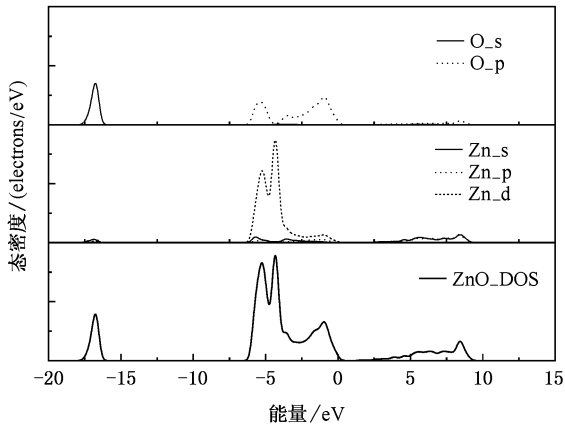


图3 ZnO 晶体态密度及 Zn、O 元素的分态密度

3.3. Mg 掺杂 ZnO 的态密度

由于 Mg 的介入,使 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金的电子结构发生变化, Mg 掺杂的浓度不同, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的态密度曲线分布也不同. 电子结构变化的趋势可以通过对一系列不同掺杂比例的态密度曲线的分析获得.

3.3.1. $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶格常数变化

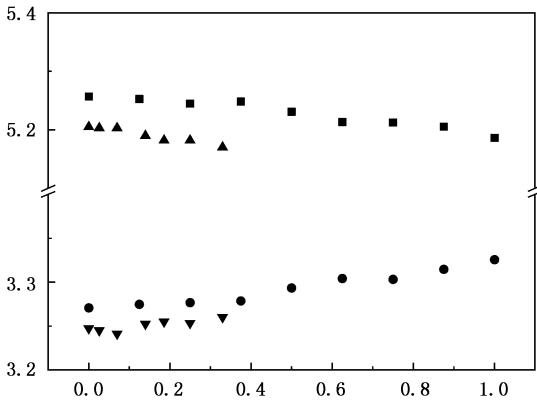
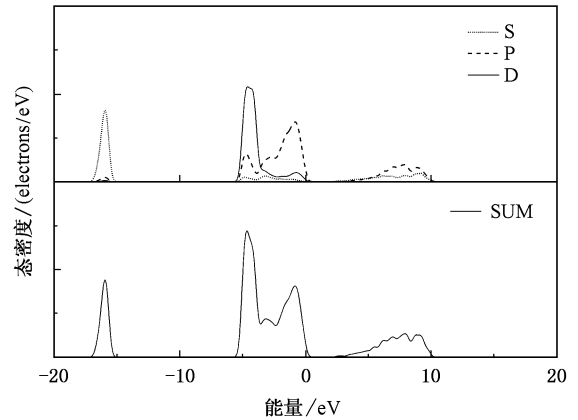


图4 当 x 取不同值时 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶格常数的计算值与实验值比较(横轴为 x 取值,纵轴为长度,单位为 \AA .其中 \bullet 与 \blacktriangledown 分别为 a 轴的计算值与实验值, \blacksquare 与 \blacktriangle 分别为 c 轴的计算值与实验值)

通过计算,我们得到 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$) 晶格常数的变化趋势如图4所示. 从图中可以看出,随着 x 的增大, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶格常数有所变化: c 轴方向长度在减小, a 轴方向长度在增大. 当 $x \leq 0.33$ 时,计算值与实验值平均偏差在 a 轴上小于 1%, 在 c 轴上小于 1.5%. 计算结果与实验结果符合得很好^[27].

3.3.2. $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.5$) 的态密度

$Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.5$) 的态密度曲线如图5所示. 从图中可以看出, $-17 \sim -15$ eV 附近的峰位主要来源于 O 的 2s 态. 在费米能级附近,价带(VB)主要由 O 2p 态电子与 Zn 3d 态电子组成,其宽度约为 6.14 eV ($-5.67 \sim -0.47$ eV). 其中 VB 的低能区 ($-5.67 \sim -3.41$ eV) 主要由 Zn 3d 态组成, VB 的高能区 ($-3.41 \sim -0.47$ eV) 主要由 O 的 2p 态组成,可以看出价带顶的位置由 O 的 2p 态电子决定. 导带(CB)的宽度约为 8.1 eV, 主要由 Mg、Zn 的 s、p 电子态构成. s 态的贡献主要来源于 Zn 4s 态,其最大峰值达到约 2.12 electrons/eV, 面积约为 7.80 electrons, p 态的贡献主要来源于 Mg 的 2p、Zn 的 4p 电子态,其最大峰值分别为约 2.22 与 1.92 electrons/eV, 面积分别约为 6.17 与 7.02 electrons. 导带低能区主要由 4s 态电子构成,而且导带底的位置由 Zn 的 4s 态电子决定.

图5 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.5$) 的态密度及分态密度曲线

3.3.3. Mg 掺杂 ZnO 所致禁带宽度增大的微观机理

我们通过计算得到,在 $Mg_xZn_{1-x}O$ 中随 x 值 (Mg 掺杂量) 的增加,其禁带宽度也逐渐增大,计算结果如表2所示.

表2 $Mg_xZn_{1-x}O$ 在 x 分别取 0, 0.125, 0.5, 0.75, 1 时相应的理论计算值 E_g

x	E_g/eV
0.0000	0.9556
0.1250	1.2388
0.5000	2.0738
0.7500	2.6840
1.0000	3.5363

我们知道,在固体中, DFT 对多粒子体系的激发态,特别是半导体和绝缘体带隙,一般比实验数值小 30%—50% 甚至更多,如表2中对应于 x 取值的理

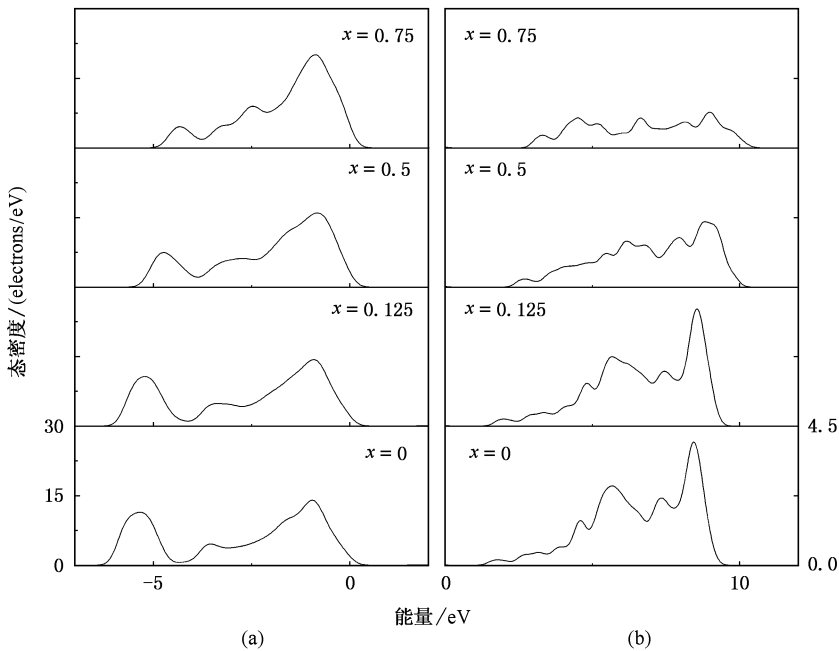


图 6 $Mg_xZn_{1-x}O$ 在 x 分别取 0, 0.125, 0.5, 0.75 时 (a) O 2p 在 VB 中与 (b) Zn 4s 在 CB 中的态密度曲线

论计算值 E_g , 都要小于相应的实验值. 但其变化趋势是明显的, 在针对同一个计算体系, 计算环境相同的情况下, 变化的只是 Zn, Mg 的含量比, 这时使用 DFT 方法计算出来的一系列 E_g 值之间是具有可比性的, 通过这样的一系列 E_g 值来研究体系禁带宽度变化的规律是有意义的.

在 3.3.2 中已经发现, 价带顶的位置主要由 O 2p 态决定, 导带底的位置则主要由 Zn 4s 态决定. 为进一步分析禁带宽度逐渐增大的微观机理, 我们在图 6、图 7 中分别给出 O 2p 和 Zn 4s 以及 Mg 2p 态的态密度曲线随 x 值的变化而改变情况, 同时在图 8 中给出了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 价带和导带中整个态密度随 x 值的变化情况. 由图 6(a) 中不难看出, 价带 (VB) 中, 由于 x 值的增加, Zn 所占比例的相对减少, O 2p 态密度曲线也随着发生了一定的变化, 图 7 有相同的情况. 同时可以由图 8 中整个价带态密度的变化看出, 价带中由于 Zn 3d 态逐渐减少, 价带态密度的宽度和强度也随着变窄和降低. 不过, 由图 8 不难看出, 虽然 x 的取值不同, 但价带顶的位置却变化甚微. 对比图 6(a) 与图 8 中的价带顶的变化情况, 可以得出一个结论: 无论 Mg 掺杂量 (x) 的多少, $Mg_xZn_{1-x}O$ 价带顶的位置都始终由 O 2p 态决定, 且基本保持不变.

比较图 6, 7, 8, 可以看出, 在导带 (CB) 中, 随着

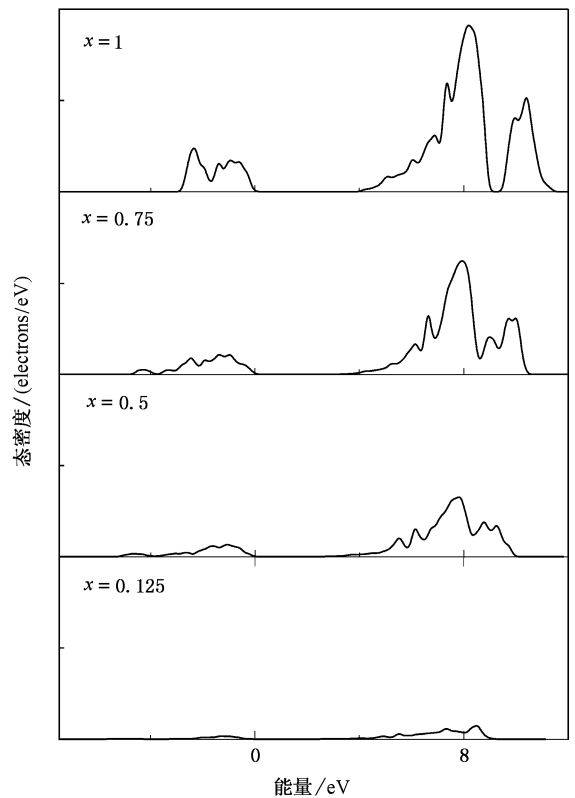


图 7 $Mg_xZn_{1-x}O$ 在 x 分别取 0.125, 0.5, 0.75, 1 时 Mg 2p 在 VB 与 CB 中的态密度曲线

x 值增加, Mg 掺杂的比例增大, Mg 2p 态越来越占优势, 峰值越来越高, 导带和导带底的位置逐渐向高能

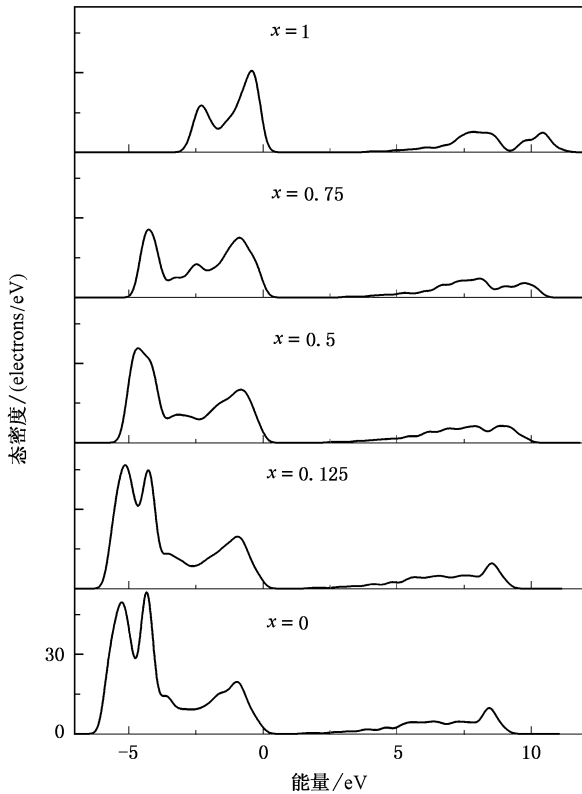


图 8 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x=0, 0.125, 0.5, 0.75, 1$) 在 VB 与 CB 中的态密度曲线

端偏移,同时随 x 值的增加,Zn 所占比例的相对减少,Zn 4s 的态密度强度在不断降低.不过值得注意的一点是,导带底的位置始终都是由 Zn 4s 态占据的.由以上分析可以得出另一个结论:导带底的位置随 x 值的增大不断向高能端移动,且主要由 Zn 4s 的态密度低能端的位置决定.

通过上述分析,可以得出 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的禁带宽度随 x 值的增大而逐渐加宽的原因是这种合金价

带顶的位置由 O 2p 态决定,且基本不随 x 值改变;而其导带底的位置由 Zn 4s 态决定,且随 x 值的增大而逐渐向高能端移动,从而导致了禁带宽度的不断增宽.

对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金中,Zn4s 随 x 值的增加向高能端偏移的微观机理我们也作了相应的研究.图 9 分别给出了(a) $x=0$ 与(b) $x=0.5$ 两种情况下的差电子密度(electron density difference)图.

从图 9(a)(b)中差电子密度对比不难看出:由于 Mg 的掺杂,Mg 离子取代 Zn 离子后,O 的电子密度分布明显地向取代位方向发生了偏移,而向非取代位(Zn 离子位)方向的偏移相对 $x=0$ 的情况明显减少.这种电子分布的变化必然导致 Zn—O 键中 Zn 与 O 的电子云重叠程度降低,从而导致键能(结合能)的减小,体系的单位能量增加(由 $-88.77 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ 变为 $-72.91 \text{ eV}/\text{\AA}^3$),从而必然导致 Zn 4s 态能带向高能端偏移.不难预知,Mg 掺杂量越大,上述电子密度的变化也越大,因而 Zn 4s 态能带向高能端偏移的程度也必然越大.

综上所述,我们可以得出 Mg 掺杂 ZnO 所致禁带宽度增大的微观机理.在 ZnO 中掺入 Mg 之后,由于 Mg 比 Zn 的金属性更强而导致 O 离子的电子密度分布向 Mg 离子的方向偏移程度比原来为 Zn 离子时更大,从而使得 O 离子与 Zn 离子间的电子密度与 $x=0$ 时相对减小,导致 O 与 Zn 电子云重叠程度降低,结合能(键能)下降,Zn 4s 态能带向高能端偏移,而 Zn 4s 态决定着导带底的位置,价带位置又基本保持不变(由 O 2p 决定),这便造成了禁带宽度的增加,同时 Mg 掺入量的增加必然导致上述变化程度的增加,即最终导致禁带宽度的不断增加.

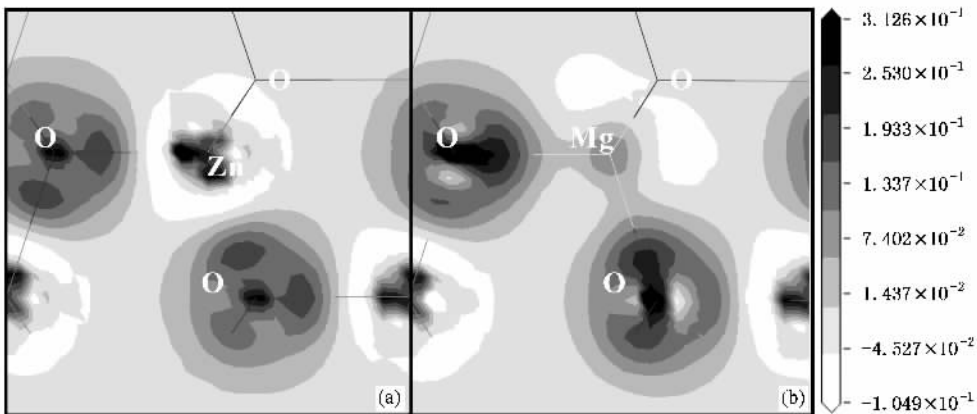


图 9 (a) ZnO ($x=0$) (b) Mg_xZn_{1-x} ($x=0.5$) 平行穿过 Zn—O 与 Mg—O 键超原胞中同一位置面的差电子密度图

4. 结 论

本文采用了密度泛函理论 GGA 的超软赝势带计算方法,研究了纤锌矿 ZnO 及 Mg 掺杂 ZnO 的电子结构.理论计算表明,在 Mg 取代 Zn 的掺杂情

况下 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 晶格常数随着 Mg 浓度的增大而逐渐改变: c 在不断减小, a 在逐渐增大;禁带宽度随着 Mg 浓度增大而增大.通过分析给出了光致发射光谱随 x 值增大而不断蓝移的微观机理.研究发现 $Zn 4s$ 态决定导带底的位置,Mg 掺入导致 $Zn 4s$ 态向高能端偏移是禁带宽度增大现象的根本原因.

- [1] Service R F 1997 *Science* **276** 895
- [2] Tian Z R , Voigt T A , Liu J *et al* 2003 *Nature Materials* **2** 821
- [3] Liu H X , Zhou S M , Li S Z *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智等 2006 物理学报 **55** 1398]
- [4] Park W I , Yi G C , Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2022
- [5] Zhang D H , Zhang X J , Wang Q P *et al* 2004 *Chin. J. Lumin.* **25** 111 (in Chinese) [张德恒、张锡健、王卿璞等 2004 发光学报 **25** 111]
- [6] Bhattacharya P , Das R R , Katiyar R S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2010
- [7] Shama A K , Narayan J , Muth J F *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3327
- [8] Chen N B , Wu H Z , Qiu D J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 311 (in Chinese) [陈奶波、吴惠桢、邱东江 2004 物理学报 **53** 311]
- [9] Ip K , Heo Y W , Norton D P *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1169
- [10] Yang H C , Li Y , Norton D P *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 172103-1
- [11] Hou Z F , Liu H Y , Zhu Z Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 952 (in Chinese) [侯柱锋、刘慧英、朱梓忠等 2003 物理学报 **52** 952]
- [12] Xue W D , Chen Z Y , Yang C *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 857 (in Chinese) [薛卫东、陈召勇、杨春等 2005 物理学报 **54** 857]
- [13] Arola E , Ojanen J , Komsa H P *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045222
- [14] Chen Q , Cao H H 2004 *Chin. Phys.* 2004 **13** 2121
- [15] Lin Z S , Wang Z Z , Chen C T *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 (in Chinese) [林哲帅、王志中、陈创天等 2001 物理学报 **50** 1145]
- [16] Zhang S , Peng L M , Chen Q *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 256103-1
- [17] Zhang Y , Tang C Q , Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张勇、唐超群、戴君 2005 物理学报 **54** 323]
- [18] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [19] Hanchen Huang , George H. Gilmer , Tomas Diaz de la Rubia 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
- [20] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B.* **41** 7892
- [22] Payne M C , Teter M P , Allan D C *et al* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [23] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Pack J D , Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [25] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Vispute R D , Talyansky V , Choojun S *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 348
- [27] Ohtomo A , Kawasaki M , Koida T *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466

Investigation on the broadening of band gap of wurtzite ZnO by Mg-doping^{*}

Jin Xi-Lian Lou Shi-Yun Kong De-Guo Li Yun-Cai Du Zu-Liang[†]
(*Laboratory for Special Functional Materials , Henan University , Kaifeng 475001 , China*)
(Received 4 January 2006 ; revised manuscript received 27 March 2006)

Abstract

The electronic structure of pure and Mg-doped wurtzite ZnO has been investigated by using first-principles ultrasoft pseudopotential method in the generalized gradient approximation. The calculation indicates that the band gap of ZnO broadens with increasing Mg-doping concentrations. Our work shows that the bottom of conduction band is determined by the Zn 4s electron states which can shift to a higher energy due to Mg-doping.

Keywords : density functional theory , pseudopotential methods , Mg-doped wurtzite ZnO

PACC : 7115M , 7115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90306010 , 20371015) and the Program for New Century Excellence Talents in University (NCET).

[†] E-mail : zld@henu.edu.cn