

纤锌矿 BeO 掺 Cd 的电子结构与能带特性研究*

郑树文^{1)†} 范广涵¹⁾ 何苗¹⁾ 姚光锐¹⁾ 陈峻¹⁾²⁾ 贺龙飞¹⁾

1) (华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

2) (广东工业大学实验教学中心, 广州 510006)

(2011 年 11 月 27 日收到; 2012 年 2 月 13 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论平面波赝势方法, 对纤锌矿 BeO 掺 Cd 的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金进行电子结构与能带特性研究. 结果表明: $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的价带顶始终由 O 2p 电子态决定, 而导带底由 Be 2s 和 Cd 5s 的电子态决定. 随着 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的 Cd 掺杂量增加, Cd 4d 与 O 2p 的排斥效应逐渐加强, 同时 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的带隙逐渐变小, 出现“直接—间接—直接”的带隙转变. 为了使理论值与实验值相一致, 对 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙进行修正, 并分析了纤锌矿 BeO-ZnO-CdO 三元合金的带隙和弯曲系数与晶格常数的关系.

关键词: 密度泛函理论, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, 电子结构, 能带特性

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

1 引言

BeO 为 II-VI 族金属氧化物, 具有导热率高、熔点高、强度高、绝缘高、化学和热稳定性高等独特性能^[1], 所以一直受到学术界和工业界的重视. BeO 材料在工业上可用于作催化剂和散热材料. 作为一种宽带隙、紫外光透明的氧化物, BeO 在光电子器件、平板显示器以及太阳能电池等方面都将具有着广阔的应用前景^[2].

常温常压下, BeO 与 ZnO 材料一样, 都呈六方纤锌矿的稳定结构. ZnO 也是 II-VI 族材料, 为直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下的带隙宽度为 3.37 eV, 具有很多优异的光学和电学特性, 成为制备发光器件的新型优良材料^[3,4]. ZnO 材料要能成为发光器件, 除能获得有效的 pn 结材料外, 还需要对器件实现有效的能带调节. 最近, Ryu 等人^[5,6] 通过 HBD 实验方法制得了高质量的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜, 经测试得知, 由 BeO-ZnO 材料构成的纤锌矿 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金可以实现 0—100% 的 Be 掺杂量调节, 获得的直接带隙在 3.37—10.6 eV 之间, 该带隙覆盖了紫外和深紫外波段, 包

括太阳盲区, 这样极大扩宽 ZnO 器件的应用范围. 在理论方面, 丁少峰等人^[4,7] 利用密度泛函理论的超软赝势方法对纤锌矿 BeO-ZnO 合金材料的电子结构和能带特性进行分析. 另外, 要想 ZnO 器件在可见光领域得到应用, 就需要缩小 ZnO 器件的带隙, 由 CdO-ZnO 材料构成的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金被认为能有效缩小 ZnO 禁带宽度^[8]. Ishihara 等人^[9] 采用等离子体增强 MOCVD 方法生长出 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金薄膜, 测试结果表明当 Cd 掺杂量高达 0.69 时 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金仍为纤锌矿结构, 获得 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的直接带隙在 3.37 eV 至 1.8 eV 范围, 这基本覆盖完整的可见光波段. 王志军等人^[3,10] 从理论上对纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的能隙变化和电子结构进行了研究.

为获得完整的 BeO-ZnO-CdO 三元合金材料的能带特性, 还需要对 BeO-CdO 合金材料的电子结构和能带特性作研究. 但至目前, 还没有关于 BeO-CdO 合金材料的文献报道. 为此, 本文从第一性原理出发, 对纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的电子结构和能带特性进行研究, 为下一步开展 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的实验研究和 ZnO 器件的结构设计提供理论支持.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176043) 资助的课题.

† E-mail: LED@snu.edu.cn

2 模型构建与计算方法

本文计算的 BeO 为纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 计算的模型为 BeO ($2 \times 2 \times 1$) 超原胞, 是由 4 个 BeO 单胞组成, 其中每个单胞包含 2 个 Be 原子和 2 个 O 原子, 一共 16 个原子. 当其中一

个 Be 原子被 Cd 原子取代时, 形成 $\text{Be}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{O}$ 三元合金, 如图 1 所示. 改变超原胞中取代 Be 原子的 Cd 原子数, 就得到不同 Cd 掺杂量的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 三元合金 ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$). 计算采用的初始晶格参数为实验值 [6].

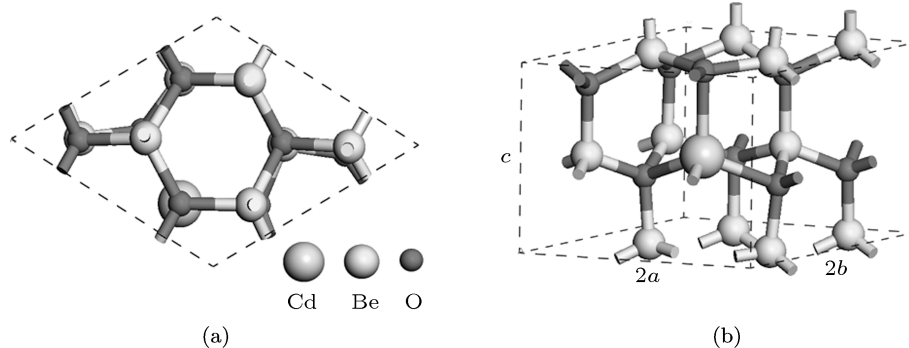


图 1 掺一个 Cd 原子的 BeO ($2 \times 2 \times 1$) 超原胞模型 (a) 俯视图; (b) 侧视图

本文的计算工作采用基于密度泛函理论 [11] 结合平面波赝势方法 CASTEP 软件包 [12] 来完成. 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 [13] 计算方案来处理, 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 [14] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 Be, Cd 和 O 原子的 $\text{Be } 2s^2$, $\text{O } 2s^2 2p^4$ 和 $\text{Cd } 4d^{10} 5s^2$ 组态作为价电子处理. 在倒易 k 空间中, 平面波截断能 E_{cutoff} 选择和全布里渊区求和的 Monkhorst-Pack [15] 型 K 网格点选取会影响计算结果的精度, 为此, 先对平面波截断能 E_{cutoff} 和 K 点网格进行收敛性测试,

如图 2 所示. 测试结果表明: 在考虑到计算机能力和计算结果的精度下, 本文计算选取的平面波截断能 E_{cutoff} 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 点数目对计算结果影响可以忽略. 计算前先对 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的晶胞和原子坐标进行优化, 模型优化采用了 BFGS 算法 [16], 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 5.0×10^{-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.

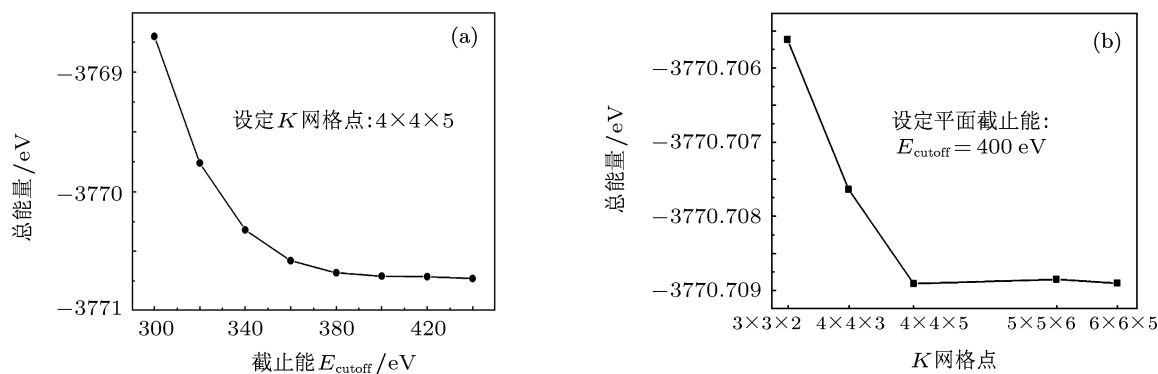


图 2 BeO 模型收敛性测试 (a) 截止能 E_{cutoff} 与总能量关系; (b) K 网格点与总能量关系

3 结果与讨论

3.1 BeO 的结构优化与电子结构

先对纤锌矿 BeO 的结构进行优化, 计算结果如表 1 所示. 获得的 BeO 晶格常数 $a = 2.751 \text{ \AA}$, $c = 4.469 \text{ \AA}$, 与实验值^[6] 相差 1.2% 左右. 计算得到的 BeO 结合能为 13.96 eV, 也跟其他文献理论

值^[16,17] 相符. 表 1 给出的 BeO 带隙计算值与实验值^[5] 相比偏小, 产生这样差异主要是由于在 GGA 或 LDA 近似下的 DFT 在处理材料带隙问题时存在计算结果偏低的共性问题, 但本文的带隙结果与其他文献值^[4,16,18] 相一致. 表 1 中也给出纤锌矿 CdO 结构优化后的结构参数, 该结构参数也符合相关文献^[20-22] 的理论值, 所以说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 CdO 超原胞的结构参数、结合能 (每分子) 和能隙 E_g 与实验值和理论值的比较

化合物	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	u	结合能/eV	E_g/eV	文献
wz-BeO	2.751	4.469	1.625	0.3775	13.96	7.062	本文
	2.718	4.408	1.622			10.6	实验 ^[5,6]
	2.741	4.454	1.625			7.293	理论 ^[4]
	2.714	4.413	1.626	0.3773	12.728	7.444	理论 ^[17]
	2.662	4.347	1.633	0.3769	14.109		理论 ^[18]
	2.693	4.370	1.623			7.00	理论 ^[19]
	2.775	4.385	1.580	0.385			理论 ^[20]
wz-CdO	3.693	5.851	1.584	0.3848	7.741	0.00083	本文
	3.575	5.685	1.590	0.383	9.17	-0.09	理论 ^[21]
	3.660	5.856	1.600	0.350	5.30	0.0	理论 ^[22]
	3.674	5.811	1.582		6.29	-0.194	理论 ^[23]

根据优化后的 BeO 晶体结构, 我们计算了它的总电子态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS), 如图 3 所示. 图中的价带顶定义为 0 eV. 根据图中的电子态密度分布可知: BeO 的价带主要分为两个区域, 即能量在 -6.4—0 eV 之间的上价带能区和能量在 -18.9—-15.3 eV 之间的下价带能区. 上价带能区主要由 O 2p 态和少量的 Be 2s2p 态组成, 宽度约 7.2 eV, 它们共同杂化表现出共价特性. Xu 等

人^[24] 计算出 Be-O 键的共价键成分占 44%. 由图 3 的总电子态密度分布知, 上价带能区有一个态密度为 13.85 e/eV 的高峰, 它由 O 2p 态占据. 上价带能区的 O 2p 态占据电子数约为 39.8 e, 而 Be 2s2p 态占据电子数仅为 8.12 e. 可以看出 BeO 价带顶由 O 2p 电子态决定. 下价带能区主要由 O 2s 和 Be 2p 态占据, 其定域性很强, 但对上价带能区的影响可忽略. BeO 导带的宽度约为 8.1eV, 主要由 Be 2p 态占据, 还包括少量 Be 2s 态和 O 2p 态. 虽然导带中 Be 2p 态占据的电子数约 17.3 e, 这比 O 2p 占据的电子数 2.20 e 和 Be2s 占据的电子数 2.22 e 都要多, 但是导带底位置是由 Be 2s 态决定. 该计算结果与其他文献^[4,24] 相一致.

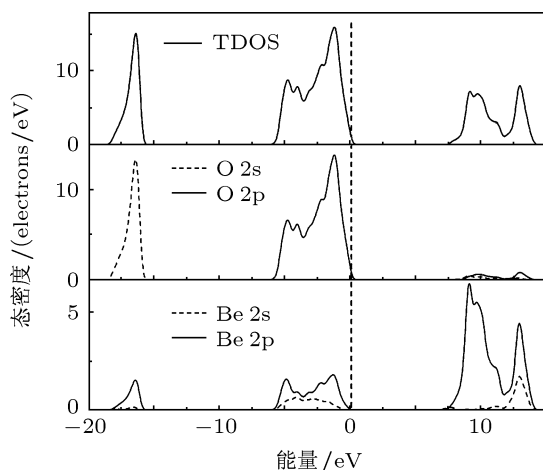


图 3 BeO 总电子态密度与分波态密度

3.2 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的晶体结构

图 4 是纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的晶格常数与 Cd 掺杂量之间的变化关系. 由图得知, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的晶格常数 a 和 c 都随 Cd 掺杂量 x 的增加呈线性增大, 符合 Vegard 定律方程^[25], 表示为

$$\alpha_{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}} = \alpha_{\text{CdO}} \cdot x + \alpha_{\text{BeO}} \cdot (1 - x), \quad (1)$$

$$c_{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}} = c_{\text{CdO}} \cdot x + c_{\text{BeO}} \cdot (1-x), \quad (2)$$

上式的 α_{CdO} 和 α_{BeO} 分别为 CdO 和 BeO 晶体结构在 a 轴的晶格常数, c_{CdO} 和 c_{BeO} 分别为 CdO 和 BeO 晶体结构在 c 轴的晶格常数. 根据图 4 的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 晶格常数线性拟合结果可知, 当 Cd 掺杂量 x 值为 0.51 时, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的 a 轴晶格常数与 ZnO 体材料的 a 轴晶格常数相同, 这为研制晶格匹配的 ZnO/ $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 异质结构提供理论指导. 从图 4 的线性拟合曲线还得知, 当 Cd 掺杂量 x 处于 0.3 至 0.7 之间时, a 轴或 c 轴的晶格常数计算值都稍偏离线性, 这主要是与纤锌矿材料体系构型、离子半径和键长差异等因素相关. Fan 和濮春英等人 [26,21] 在计算 BeZnO 和 ZnCdO 合金时也发现此问题.

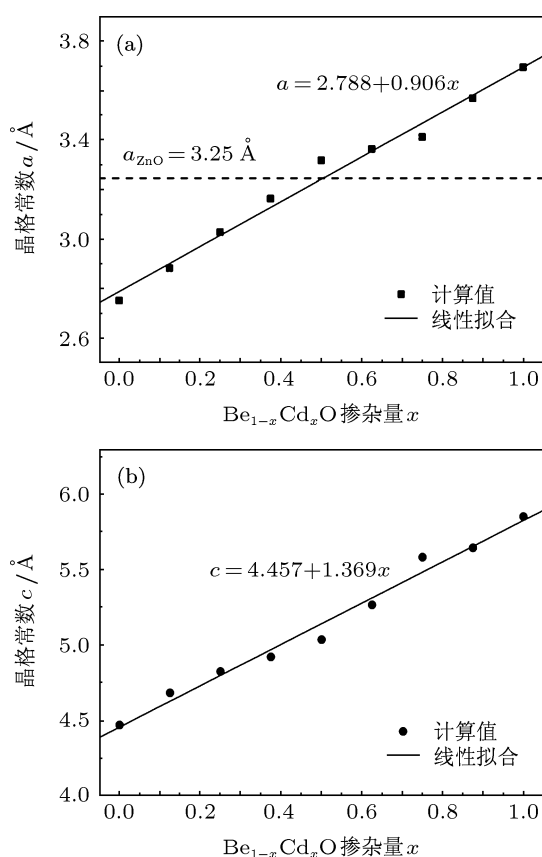


图 4 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的晶格常数 a 和 c 随 Cd 掺杂量 x 的变化

3.3 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的电子结构

根据优化后的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金结构, 我们计算了它在不同 Cd 掺杂量时的总电子态密度以及 O, Be 和 Cd 的分波电子态密度, 如图 5 所示. 图中的

价带顶定义为 0 eV. 可以看出, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的价带由上价带能区, d 能区和下价带能区三部分组成, 其中上价能区主要由 O 2p 态和少量的 Be 2s2p 态占据, 价带顶位置由 O 2p 态决定, d 能区由 Cd 4d 态电子占据, 而下价带能区主要由 O 2s 态占据, 还包括少量的 Be 2s2p 态. 对于 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的导带, 由最初的 Be 2s2p 态和 O 2p 态占据, 逐步转变由 Be 2s2p, Cd 5s5p 和 O 2p 态共同占据, 其导带底位置由 Be 2s 和 Cd 5s 态决定.

图 5 表明不同 Cd 掺杂量的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 电子态密度差异明显. 由图 5(a) 的总电子态密度分布图知: 靠近价带顶的上价带能区宽度变化明显, 其宽度由 BeO 的 7.2 eV 逐渐减小到 CdO 的 4.5 eV, 但上价带能区占据的电子数受到影响不大, 因为 BeO, $\text{Be}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{O}$ 和 CdO 的上价带能区占据电子数分别为 48.17 e, 48.25 e 和 48.19 e; 由图 5(d) 知: d 能区的电子态表现为较强局限性, 占据的电子数从 $\text{Be}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ 的 20.18 e 增加到 CdO 的 80.26 e, 同时 d 能区的波峰值经历了从 BeO 的 -6.468 eV 下移至 $\text{Be}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{O}$ 的 -6.873 eV, 再上移至 CdO 的 -6.31 eV 过程, 呈“C”形移动. 由图 5(a)—(d) 知: 处在 -16 eV 附近的下价带能区的总电子态密度随 Cd 掺杂量的增大, 其定域性虽略有加强, 但受 d 能区的影响较小. 对于 $\text{Cd}_x\text{Be}_{1-x}\text{O}$ 导带的总电子态密度分布则较弥漫, 显现出非定域特性. 随着 Cd 掺杂量的增加, 导带的电子态密度分布向低能方向显著移动, 其中导带底位置从 BeO 的 7 eV 附近移动到 CdO 的 0 eV 附近. 值得注意的是, 当 Cd 掺杂量增加, d 能区与上价带能区的间距在不断扩大, 从 $\text{Be}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{O}$ 的 0.62 eV 间距近二次项方程增大到 CdO 的 2.032 eV 间距, 见图 6 所示. 对于 d 能区与上价带能区的间距受 Cd 掺杂量产生的如此变化, 主要是由于上价带能区的 O 2p 态电子与 d 能区的 Cd 4d 态电子发生了强烈的 p-d 排斥作用造成 (该排斥效应是用于描述阳离子 d 轨道电子和阴离子 p 轨道电子之间的相互作用 [27]), 因为随着 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金中 Cd 掺杂量的增加, 更多的 Cd 4d 轨道电子参与 p-d 排斥作用, 同时 Cd 掺杂量的增加, 意味 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金中 Be 含量在减少, 表现为 Be 2s2p 态电子对 O 2p 态电子的杂化强度在降低, 促使更多 O 2p 态电子与 Cd 4d 态电子发生排斥作用, 这样 p-d 排斥效应更加明显, 造成 d 能区与上价带能区的间距在进一步增大.

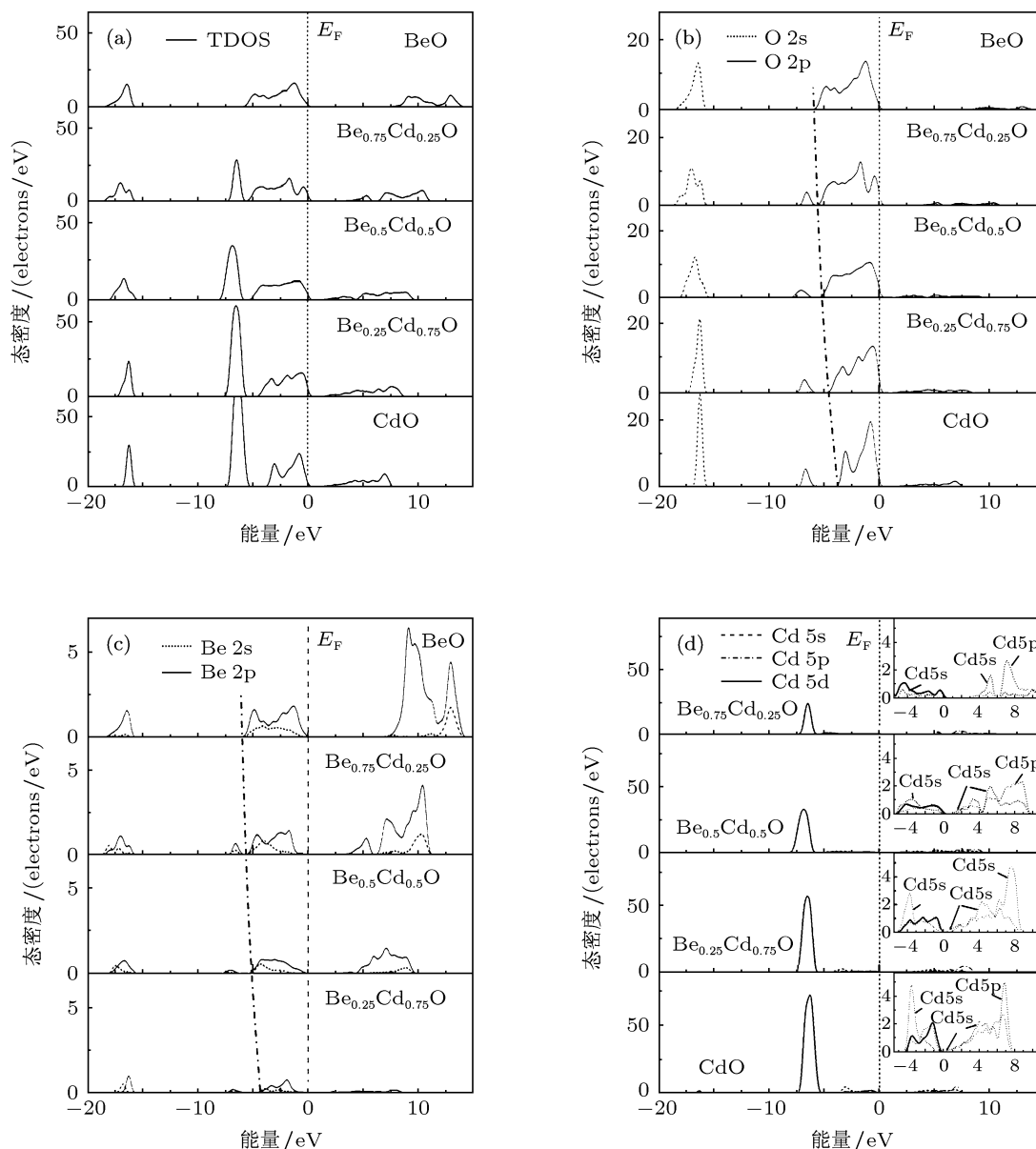


图 5 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的态密度分布图 (a) 总态密度; (b) O 分波态密度; (c) Be 分波态密度; (d) Cd 分波态密度 (插图为态密度的局部放大)

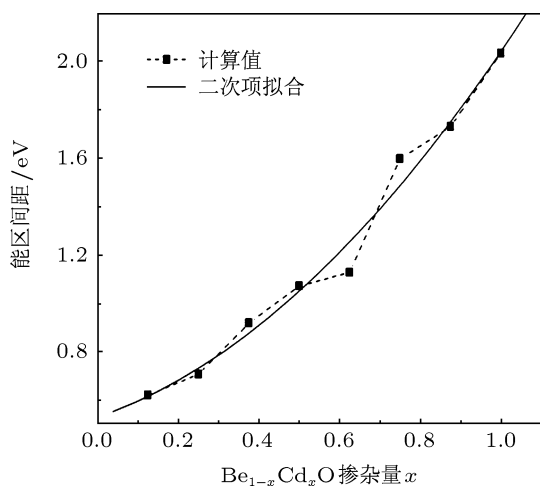
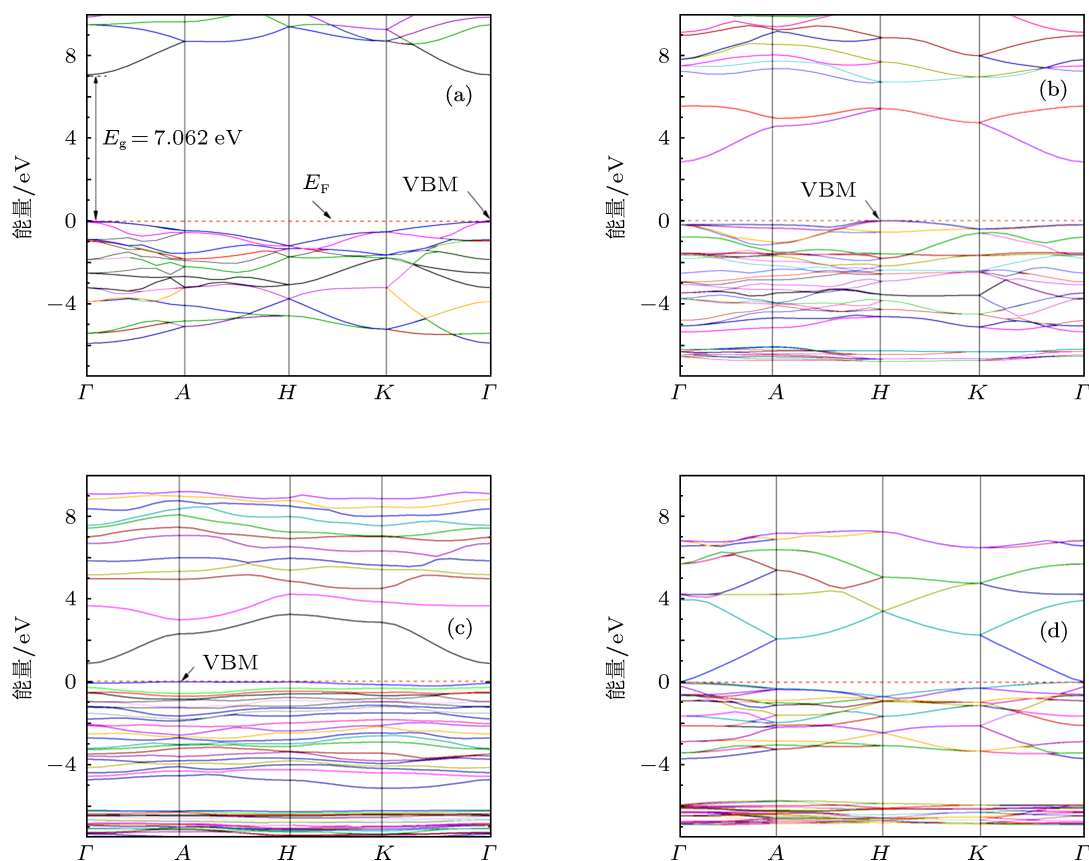


图 6 p-d 作用下 d 能区与上价带能区的间距随 Cd 掺杂量的变化

因为 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金中存在 p-d 作用, 使得上价带能区的总电子态密度分布明显受到 d 能区电子的影响, 其态密度分布的峰位、峰值和峰数在不同 Cd 掺杂量下有明显变化, 如 $\text{Be}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ 合金的上价带能区出现双峰, $\text{Be}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{O}$ 合金的上价带能区出现三峰等, 如图 5(a) 所示。

3.4 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的能带结构

图 7 给出不同 Cd 掺杂量的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 能带图, 图中的价带顶定义为 0 eV. 由图 7(a) 得知, BeO 的价带顶和导带底都位于 Γ 点, 表明纤锌矿 BeO 为直接带隙材料. 我们计算获得的 BeO


 图7 不同 Cd 掺杂量的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 能带图 (a) BeO ; (b) $\text{Be}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$; (c) $\text{Be}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{O}$; (d) CdO

带隙 $E_g^{\text{BeO}} = 7.062\text{eV}$, 跟实验值 $10.6\text{eV}^{[5]}$ 相比, 要小 30% 左右, 这是由于在密度泛函理论中, 求解 Kohn-Sham 方程没有考虑体系激发态的情况, 使得激发态电子间的关联作用被低估, 所以理论计算值一般要小于实验值约 30%—50%, 但对于同一体系比较不同掺杂浓度下的材料性能变化规律, 得到的理论结果仍有意义.

图 7(b)—(d) 分别给出了 Cd 掺杂量为 0.25, 0.5 和 1 时的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 能带图. 由图 7(b) 知, 价带顶位于 H 点, 而导带底位于 Γ 点, 故此 $\text{Be}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ 带隙为间接带隙, 与 BeO 相比, $\text{Be}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ 的导带底明显向低能方向移动, 促使能隙变窄, 同时上价带能区宽度也变窄变密, 表现为定域性在加强, 这跟图 5 的总电子态密度分布相一致. 对比图 7(b) 和 (c) 的能带图知, 当 Cd 掺杂量从 0.25 向 0.5 增加过程中, 导带底继续朝低能方向移动, 上价带能区变得更加紧密. 由于 $\text{Be}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{O}$ 的价带顶位于 A 点处, 而导带底位于 Γ 点, 故 $\text{Be}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{O}$ 仍是间接带隙. 当 Cd 掺杂量增大到 1 时, 即 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金相变成 CdO 体相, 此时价带顶和导带顶都位于 Γ

点, 为直接带隙, 带隙值为 0.00083eV , 该值跟其它研究结果^[21–23] 相一致. 由图 7 的能带图还得知, 不同 Cd 掺杂量下 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 价带顶的能带变化缓慢, 可以预测 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的价带空穴具有较大质量.

图 8 为 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙随 Cd 掺杂量的变化曲线. 由该曲线知, 在 Cd 掺杂量从 0 向 1 增加过程中, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙在逐渐变小, 经历了“直接—间接—直接”的带隙转变过程, 第一次带隙转变在 Cd 掺杂量为 0.2 附近, 第二次在 Cd 掺杂量为 0.7 与 0.8 之间. Grivickastt 和 Zhang 等人^[28,29] 在研究 GaAs 和 ZnO 材料时发现, 当材料结构中存在大的应力问题时容易诱发材料的晶格产生畸变, 使得带隙由直接转变成间接. 这里的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金带隙出现直接与间接的两次转变过程, 也可能与合金内部的晶格畸变相关, 因为 Cd 离子半径 (0.74Å) 和 Cd-O 平均键长 (2.2439Å) 都比 Be 离子半径 (0.27Å) 和 Be-O 平均键长 (1.6838Å) 明显大, 随着 Cd 掺杂量的增加, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的结构内产生应力. 为释放体内应力, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 内部进

行结构弛豫, O, Be 和 Cd 原子在弛豫过程中位置发生偏移, 从而使 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金结构产生晶格畸变. 图 9 给出 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金内 O, Be 和 Cd 原子的位置偏移与 Cd 掺杂量的关系曲线. 由该曲线知, 当 Cd 掺杂量为 0.5 时, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的各原子偏移量和总偏移量都为最大, 由此形成的晶格畸变量也最大. 但当 Cd 掺杂量继续增大, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金向纤锌矿 CdO 体相过渡中, 其结构内的 O, Be 和 Cd 原子偏移量都在减少, 即 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的晶格畸变量逐渐变小, 最后为 CdO 体相时, 晶格畸变消失. 所以说在 Cd 掺杂量增加中, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金结构内部产生的晶格畸变量经历了先增大后减少过程, 这与 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金带隙的直接与间接转变过程相对应.

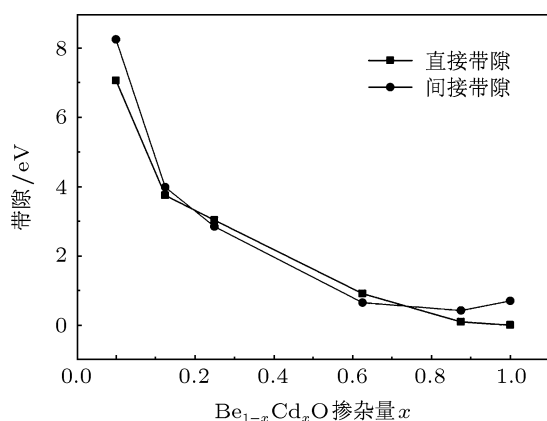


图 8 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙随 Cd 掺杂量变化

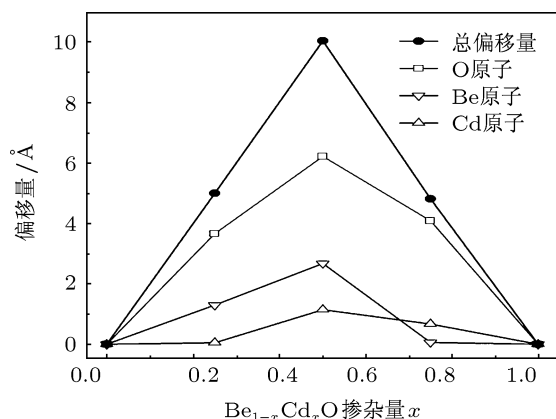


图 9 O, Be 和 Cd 原子受 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金内应力作用产生的位置偏移

3.5 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的能带修正

由表 1 和图 7 知, 理论计算出的纤锌矿 BeO 带隙结果明显小于实验值 [5], 计算的纤锌矿 CdO 带隙也仅为 0.0083 eV, 跟 Janotti [30] 和 Wang 等人 [3]

的预测值有较大差距. 为了让计算结果与实验值或预测值接近, 就需要对理论得到的带隙结果进行修正. 目前, 研究学者对带隙修正提出不同方法, 其中包括 GW 模型法 [31], LDA+U 法 [32] 和剪刀算子法 [33]. 本文根据剪刀算子法, 并假设 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的带隙差与 Cd 掺杂量 x 为线性关系, 得到 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的带隙修正公式:

$$E'_g{}^{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}} = E_g{}^{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}} + (1-x) \cdot \Delta E_{\text{BeO}} + x \cdot \Delta E_{\text{CdO}}, \quad (3)$$

式中 $E_g{}^{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}}$ 和 $E'_g{}^{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}}$ 分别为 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的带隙初始计算值和修正值, x 为 Cd 掺杂量, 而 ΔE_{BeO} 和 ΔE_{CdO} 为 BeO 和 CdO 的带隙实验值 (或预测值) 与理论计算值之差. 由 (3) 式就可以对理论得到的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙进行修正. 我们选取的纤锌矿 BeO 实验值是 10.6 eV [5], 纤锌矿 CdO 的带隙由于缺少实验值, 这里取预测值 1.655 eV [3]. 修正后的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙结果如图 10 所示. 我们知道, 三元合金的带隙一般用二次项方程表示为

$$E'_g{}^{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}} = (1-x) \cdot E_g{}^{\text{BeO}} + x \cdot E_g{}^{\text{CdO}} - b \cdot x \cdot (1-x), \quad (4)$$

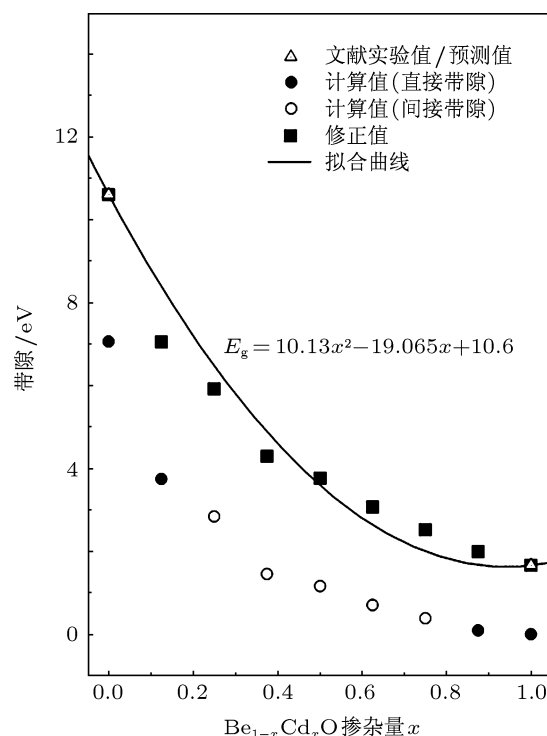


图 10 不同 Cd 掺杂量的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙计算值与修正值

其中 b 为能隙弯曲系数, 主要与材料的晶格常数、

电负性和体系结构弛豫因素相关^[34]. 用(4)式对图10的带隙修正值进行拟合,得到的拟合曲线也绘于图10中. 图10中的部分 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙修正值跟(4)式方程有一定偏离,这是与 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的晶格畸变相关. Ferhat等人^[34]指出,对于三元共阴合金的带隙弯曲系数 b 值,主要受组成三元合金的二元材料晶格常数 α_{AC} 和 α_{BC} 的差值影响. 图10拟合得到的 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 带隙弯曲系数 b 值比较大,是因为纤锌矿 BeO 与 CdO 的晶格常数存在较大差值.

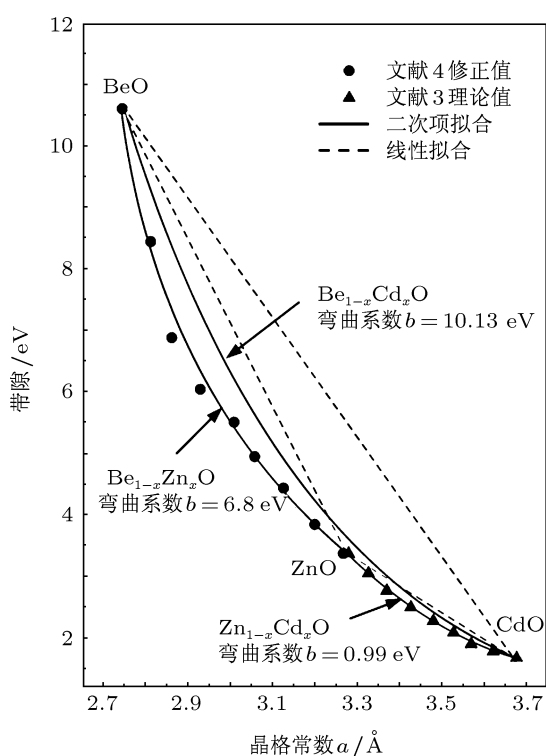


图11 纤锌矿 BeO-ZnO-CdO 三元合金的带隙、弯曲系数与晶格常数关系

图11给出纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的带隙、弯曲系数与晶格常数的关系,图中 $\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 的弯曲系数 b 值是根据文献[4]的理论值,再结合(3)式和(4)式获得,该值

跟丁少峰等人^[7]求解的结果接近. 由图10和图11知: $\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的带隙都偏离Vegard的线性方程,对于由晶格常数相差较大的二元材料组成的三元合金,其带隙理论值就更离散,偏离二次项方程拟合. 由于晶格常数 $\text{CdO} > \text{ZnO} > \text{BeO}$,而且 CdO 与 ZnO 晶格常数 a 最相近,所以纤锌矿 BeO-ZnO-CdO 三元合金的带隙弯曲系数 b 值为 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 最大, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 最小.

4 结论

本文基于密度泛函理论的平面波赝势方法,对纤锌矿 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金进行电子结构与能带特性的理论研究,得到如下结果:

1. $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的晶格常数 a 和 c 随 Cd 掺杂量 x 的增大而线性增大. 当 x 值为0.51时, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的晶格常数 a 与 ZnO 的晶格常数 a 相同.

2. $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 的价带顶始终由 $\text{O} 2p$ 电子态决定,而导带底则由 $\text{Be} 2s$ 和 $\text{Cd} 5s$ 的电子态决定.

3. 当增加 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的 Cd 掺杂量, $\text{Be} 2s2p$ 态电子与 $\text{O} 2p$ 态电子的杂化作用在减弱, $\text{Cd} 4d$ 态电子与 $\text{O} 2p$ 态电子的排斥作用在增强,影响了 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的电子态密度分布.

4. 随着 Cd 掺杂量的增加, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金的带隙逐渐变小,经历了“直接—间接—直接”的两次带隙转变过程,可能是由于 Cd 的掺入,使 $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 结构内产生晶格畸变所致.

5. 分析了纤锌矿 BeO-ZnO-CdO 三元合金的带隙、弯曲系数与晶格常数 a 的关系. 对于三元合金的带隙弯曲系数,存在这样关系: $b_{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}} > b_{\text{Be}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}} > b_{\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}}$,其中 $b_{\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}}$ 值为10.13 eV,该值较大主要在于 BeO 与 CdO 之间的晶格常数差值太大.

[1] Wdowik U D 2010 *J. Phys: Condens. Matter* **22** 045404
 [2] Liu X L, Ren Y, Liang L W, Xu H 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 2298 (in Chinese) [刘小良, 任意, 梁亮文, 徐慧 2010 物理化学学报 **26** 2298]
 [3] Wang Z J, Li S C, Wang L Y, Liu Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2992
 [4] 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]

[5] 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
 [6] Kim W J, Leem T H, Han M S, Park I M, Ryu Y R, Lee T S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 096104
 [7] Ding S F, Fan G H, Li S T, Chen K, Xiao B 2007 *Physical B* **394** 127
 [8] Miloua R, Miloua F, Arbaoui A, Kebbab Z, Benramdane N 2007

- Solid State Communications* **144** 5
- [9] Ishihara J, Nakamura A, Shigemori S, Aoki T, Temmyo J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 091914
- [10] Sun H Q, Ding S F, Wang Y T, Deng B, Fan G H 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 1233 (in Chinese) [孙慧卿, 丁少峰, 王雨田, 邓贝, 范广涵 2008 物理化学学报 **24** 1233]
- [11] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [12] Huang H C, Gilmer G H, Tomas Diaz de la Rubia 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3636
- [13] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [14] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [15] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [17] Amrani Bouhalouane, Hassan Fouad El Haj, Akbarzadeh Hadi 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 436216
- [18] Boettger J C, Wills J M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8965
- [19] Chang K J, Froyen S, Cohen M L 1983 *J. Phys. C* **16** 3475
- [20] Jephcoat A P, Hemley R J, Mao H K, Cohen R E, Mehl M J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 4727
- [21] Pu C Y, Tang X, Lü H F, Zhang Q Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037101 (in Chinese) [濮春英, 唐鑫, 吕海峰, 张庆瑜 2011 物理学报 **60** 037101]
- [22] Guerrero-Moreno R J, Takeuchi N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205205
- [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] Xu Y N, Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335
- [25] Vegard L 1921 *Z. Phys.* **5** 17
- [26] Fan X F, Zhu Z X, Ong Y S, Lu Y M, Shen Z X, Kuo J L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 121121
- [27] Wei S H, Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8958
- [28] Grivickas P, McCluskey M D, Gupta Y M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 073201
- [29] Zhang Y, Wen Y H, Zheng J C, Zhu Z Z 2010 *Phys. Lett. A* **374** 2846
- [30] Janotti A, Segev D, Van de Walle C G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 45202
- [31] Massidda S, Resta R, Posternak M, Baldereschi A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 16977
- [32] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767
- [33] Tang X, Lu H F, Zhao J J, Zhang Q Y 2010 *J. Physics and Chemistry of Solids* **71** 336
- [34] Ferhat M, Bechstedt F 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075213

Study on the electronic structures and energy band properties of Cd-doped wurtzite BeO*

Zheng Shu-Wen^{1)†} Fan Guang-Han¹⁾ He Miao¹⁾ Yao Guang-Rui¹⁾
Chen Jun¹⁾²⁾ He Long-Fei¹⁾

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

2) (*Experimental Teaching Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

(Received 27 November 2011; revised manuscript received 13 February 2012)

Abstract

The electronic structures and energy band properties of the Cd-doped wurtzite BeO are investigated by plan-wave pseudopotential method with the generalized gradient approximation in the frame of density functional theory. The theoretical results show that the valence band maximum is determined by O 2p states and the conduction band minimum is occupied by Cd 5s and Be 2s orbitals based on the total density of states and partial density of states of $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ alloy. With the Cd content x of $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ increasing, the repulsion effect between Cd 4d and O 2p states is more enhanced and the bandgap of $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ is reduced. At the same time, the bandgap undergoes the direct-indirect-direct transition. In order to obtain the theoretical values in accord with the experimental results, the bandgaps of $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ are corrected. Moreover, the relations among energy bandgap, bowing parameter and lattice constant of the wurtzite BeO-ZnO-CdO ternary alloy are analyzed.

Keywords: density-function theory, $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, electronic structures, 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).

† E-mail: LED@scnu.edu.cn