

第一性原理的广义梯度近似+ U 方法的纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 极化特性与 $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面能带偏差研究

吴孔平 齐剑 彭波 汤琨 叶建东 朱顺明 顾书林

Polarization properties of wurtzite structure $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and band offset at $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ interfaces: A GGA+ U investigation

Wu Kong-Ping Qi Jian Peng Bo Tang Kun Ye Jian-Dong Zhu Shun-Ming Gu Shu-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187304 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187304

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187304>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

类特异材料半导体复合结构中的电子 Tamm 态

Electronic Tamm states of metamaterial-like semiconductor composite structures

物理学报.2015, 64(10): 107302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107302>

基于混合周期栅网结构的频率选择表面设计研究

Design and study of frequency selective surface based on hybrid period metallic mesh

物理学报.2015, 64(6): 067302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067302>

拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中层堆垛效应的第一性原理研究

Stacking effects in topological insulator Bi_2Se_3 : a first-principles study

物理学报.2014, 63(18): 187303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187303>

InAlN 材料表面态性质研究

Surface states of InAlN film grown by MOCVD

物理学报.2013, 62(17): 177302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.177302>

非对称 DBR-金属-DBR 结构的光学 Tamm 态理论研究

Optical Tamm state theory study on asymmetric DBR-metal-DBR structure

物理学报.2013, 62(16): 167303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167303>

第一性原理的广义梯度近似+ U 方法的纤锌矿 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 极化特性与 $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面能带偏差研究*

吴孔平^{1)†} 齐剑¹⁾ 彭波¹⁾ 汤琨²⁾ 叶建东²⁾ 朱顺明²⁾ 顾书林^{2)‡}

1) (安徽理工大学电气与信息工程学院, 淮南 232001)

2) (南京大学电子科学与工程学院, 微结构国家实验室, 南京 210093)

(2015年3月8日收到; 2015年5月21日收到修改稿)

在纤锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构中发现了高迁移率的二维电子气(2DEG), 2DEG 的产生很可能是由于界面上存在不连续极化, 而且2DEG通常也被认为是由极化电荷产生的结果. 为了探索2DEG的形成机理及其产生的根源, 研究 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的极化特性与 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 超晶格的能带排列是非常必要的. 基于第一性原理广义梯度近似+ U 方法研究了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的自发极化随Mg组分 x 的变化关系, 其中极化特性的计算采用Berry-phase方法. 由于 ZnO 与 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 面内晶格参数大小相当, ZnO 与 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的界面匹配度优良, 所以 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 超晶格模型较容易建立. 计算了 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格静电势的面内平均及其沿着 $Z(0001)$ 方向上的宏观平均. $(5+3)\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格拥有较大的尺寸, 确保远离界面的 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 与 ZnO 区域与块体计算情况一致. 除此之外, 基于宏观平均为能量参考, 计算得到 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格界面处价带偏差为 0.26 eV, 并且导带偏差与价带偏差的比值处于合理区间, 这与近来实验上报道的结果相符. 除了 ZnO 在 $[0001]$ 方向上产生自发极化外, 由于在 ZnO 中引入Mg杂质会产生应变应力, 导致 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 层产生额外的极化值. 这样必然会在 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{Zn}$ 界面处产生非连续极化现象, 促使单极性电荷在界面处积累, 从而在 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{Zn}$ 超晶格中产生内电场. 此外, 计算了 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格的能带排列, 由于价带偏差 $\Delta E_V = 0.26$ eV 与导带偏差 $\Delta E_C = 0.33$ eV, 表明能带遵循I型排列. $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 的这种能带排列方式足以让电子与空穴在势阱中产生禁闭作用. 2DEG在电子学与光电子学领域都有重要应用, 本文的研究结果将对 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面2DEG的设计与优化中起到重要作用, 并且可以作为研究其他Mg组分的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格界面电子气特性的参考依据.

关键词: 氧化镁锌, 自发极化, 静电势平均, 能带偏差

PACS: 73.20.-r, 71.15.Mb, 73.40.Gk, 68.65.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.187304

1 引言

成熟的外延生长突变氧化物界面技术使得氧化物电子学成为一个崭新的研究领域^[1,2].

例如, 实验上基于分子束外延方法提出了在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构中产生了二维电子气^[3-5]. 然而, 近期我们采用金属有机化学气相沉积技术也得到了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构并证实二维电子气(2DEG)的存在^[6-8], 并且在这些

* 国家自然科学基金(批准号: 61274058, 61025020, 61322403)、安徽省自然科学基金(批准号: 1208085QF116)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2011437, BK20130013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kpwu@aust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: slgu@nju.edu.cn

异质结构中发现了量子霍尔效应, 进一步证明了这些异质结具有高质量的界面. 已经证实, 在低温下该异质结中具有 10^{13} cm^{-2} 的电荷浓度以及高达 $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率^[5,6]. 除此之外, 在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构中的自旋极化的二维电子气已有报道^[8], 但铁磁性形成机理仍处于研究之中.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构系统不仅是二维电子气令人感兴趣, 而且它还在电子学以及自旋电子学方面有重要的应用. ZnO 是一种多功能过渡金属氧化物半导体, 具有优越的光电性能, 在电子和光电子技术上有着广泛的应用. ZnO 的带隙为 3.37 eV ^[9], 并且可以通过引入 Mg ^[10] 或者 Cd ^[11] 来调节到更大的带隙, 可用作紫外光电器件上的透明材料. 由于 $\text{Zn}3\text{d}^{10}4\text{s}^2$ 电子具有较高的迁移率, 使得它非常适合用来制备高电子迁移率晶体管^[5]. 此外, ZnO 可用于制备具有室温铁磁性的稀磁半导体 (DMS)^[12]. 这些因素都表明在室温下 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 界面处很可能形成自旋极化的高迁移率 2DEG.

由于密度泛函理论在计算 ZnO 半导体带隙方面的不足, 所以 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 界面处 2DEG 的第一原理计算很少见到. 这个界面与其他极性界面非常不同, 比如钙钛矿 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构就已经有非常详细的研究. 而 III-V 族半导体 (如 GaAs/AlAs , GaN/AlN) 中的二维电子气形成机理通常被认为是来源于调制掺杂, 最近, AlGaN/GaN 以及 GaN/AlN 超晶格体系也受到广泛关注^[13-15].

与这些材料类似, 块体 ZnO 本身具有较强的自发极化特性. 由于 ZnO 与 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 具有不同的原子结构和化学键特性, 因此在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 体系中缺乏空间反演对称性, 块体 ZnO 在 $[0001]$ 方向出现自发极化并且在界面两侧具有不同的自发极化. 这种非连续极化将在异质结界面处产生大量束缚的界面电荷, 这些电荷会在整个异质结构中产生一个内在电场. 这种诱发的内在电场将自由载流子束缚在界面附近从而形成 2DEG. 这种 2DEG 的形成机理非常类似于铁电体极化界面处的禁闭效应^[16,17].

尽管 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 界面新奇量子现象正在快速地被人们理解与优化, 然而, 相比于已经研究几十年的 III 族氮化物, 目前对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 界面的认识程度远不够深. 目

前, 有关 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 界面的一些重要特性依然存在广泛争议, 最基本的就是界面处能带偏差, 包括价带偏差 (ΔE_V) 与导带偏差 (ΔE_C)^[18], 它们不仅是界面处两个重要的基本特征参数, 而且也是对器件进行非自洽数值模拟的输入参数^[19,20]. 如果根据 “common anion rule”^[21,22], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 界面的价带偏差应该被忽略不计. 而 Ohtomo 等^[23] 通过间接的光电子能谱拟合的方法得到 ΔE_C 与 ΔE_V 的比值为 $90:10$. Janotti 等^[24] 通过第一性原理的方法计算了 MgO/ZnO 界面处 ΔE_V 占总的能带偏差约为 19%. 实验上采用光电子能谱拟合的方法得到 MgO/ZnO 界面处 ΔE_V 在总的能带偏差中约占 $60:40$ — $70:30$ ^[25]. 最近, Su 等^[26] 直接对 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ 进行光电子能谱拟合, 得到界面处 ΔE_C 与 ΔE_V 的比值为 $60:40$.

本文基于密度泛函理论的第一性原理广义梯度近似 (GGA+ U) 方法研究 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格参数特性与极化特性随着 Mg 组分的变化规律, 同时报道了沿 (0001) 方向纤锌矿结构的 $(5+3)\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ 超晶格结构界面处 ΔE_C 与 ΔE_V 的比值大小, 计算结果与现有的实验结果符合得较好.

2 计算模型和方法

我们使用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 5.3.3 程序代码以及采用 GGA+ U 进行所有的计算, 采用基于平面波赝势方法的密度泛函理论计算 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格参数特性和极化特性. 文中涉及的计算模型都是基于 $2 \times 2 \times 4$ 超晶胞晶体结构模型, 如图 1 所示. Zn 3d 与 O 2p 电子分别加 $U = 11, 9$, 计算得到 ZnO 带隙为 3.37 eV , 与实验值一致^[9]. 用平面波基矢来展开电子波函数, 截断能量设定为 400 eV , 对布里渊区划分为 $5 \times 5 \times 3$ 进行自动匹配 k 点用于纤锌矿结构 ZnO 的计算, 同样的 k 点网格也被用于所有纤锌矿结构的超晶胞计算. 另外, 本文中涉及的极化特性使用 Berry-phase 方法进行计算.

为了确定本征 ZnO 的晶格参数与极化特性, 我们针对 ZnO 纤锌矿 (电中性不对称) 与闪锌矿 (电中性对称) 两种不同的结构开展密度泛函理论研究. 纤锌矿 ZnO 极化计算时选取电中性对称的闪锌矿 ZnO 作为零极化参考点. 对于纤锌矿结构的 ZnO ,

我们获得晶格常数 $a = 3.201 \text{ \AA}$, $c = 5.172 \text{ \AA}$ 以及 $u = 0.3789$. 这些参数比实验值略微小了一点 ($a = 3.258 \text{ \AA}$, $c = 5.220 \text{ \AA}$ 以及 $u = 0.382$). 为了观察 Mg 对 ZnO 极化的影响, 我们计算了本征 ZnO 的自发极化约为 -0.0334 C/m^2 , 压电系数 $e_{31} = -0.651 \text{ C/m}^2$ 和 $e_{33} = 1.278 \text{ C/m}^2$, 这与 Wu 等 [27] 的计算结果较为一致.

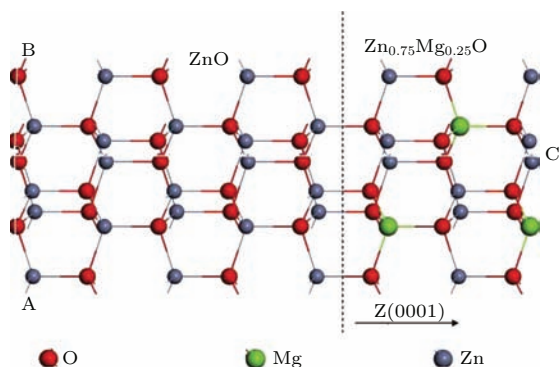


图1 (网刊彩色) 纤锌矿结构的 (5+3) $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格晶体结构

Fig. 1. (color online) Wurtzite crystal structure of a (5 + 3) $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ superlattice.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构参数

对各平衡态下的晶格参数 a 与 c 的大小进行了计算. 由于 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 结构中的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金在 ZnO 衬底上做外延, 所以固定了晶格参数 a 与 b , Mg 的引入必将在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中产生应力, 晶格参数 c 与 Mg 组分的变化关系揭示了应力对结构特性影响的微观机理. 图 2 中

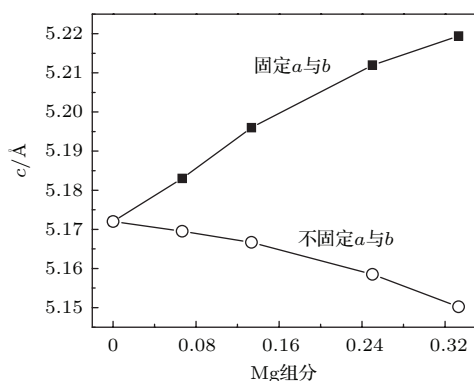


图2 固定和不固定晶格参数 a 与 b 时 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的晶格常数 c 与 Mg 组分的依赖关系

Fig. 2. Lattice constant c of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys are dependant on Mg composition whether a and b are fixed.

显示 c 与 Mg 组分的变化关系几乎是线性正比例函数关系. 然而, 当不固定平面内晶格参数 a 与 b , 进行几何结构完全弛豫优化计算时, 结果表明晶格参数 c 随着 Mg 组分的增加而减小.

3.2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的极化特性

对于 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的自发极化的计算主要包括两个方面: 一方面固定 ZnO 衬底晶格参数 a 引入应力作用; 另一方面不固定晶格参数使得 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的几何结构完全弛豫. 计算结果如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 对不同 Mg 组分 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的极化值可以通过一次方程 $P(x) = P(\text{ZnO}) + Kx$ 进行线性拟合, 在固定晶格参数 a 情况下, 一次方程拟合参数为 $K_{\text{fix}} = 0.028 \text{ C/m}^2$; 不固定晶格参数 a 的情况下, 一次方程拟合参数为 $K_{\text{free}} = -0.061 \text{ C/m}^2$. 结果表明: 面内参数是否固定, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的自发极化变化趋势完全不同. 这也是为什么在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结界面二维电子气的实验研究中, 晶格参数一直都备受关注的的重要原因.

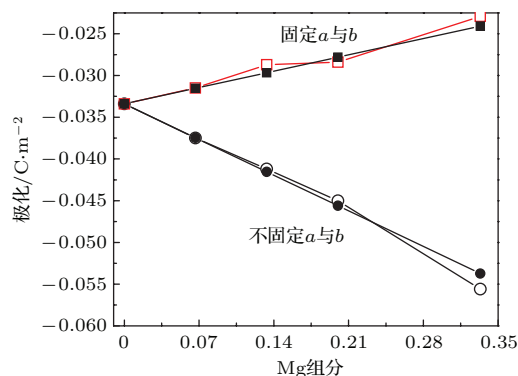


图3 (网刊彩色) 固定与不固定晶格参数 a 与 b 时 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金极化与 Mg 组分的依赖关系

Fig. 3. (color online) Polarization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys are dependant on Mg composition whether a and b are fixed.

另外, 在几何结构完全弛豫情况下, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金自发极化的绝对值随着 Mg 组分的增加而增加, 而在固定晶格参数 a 情况下, 该绝对值随着 Mg 组分的增加而减小. 这种情况非常类似图 2 中晶格参数 c 的变化. 因此, 我们认为晶格参数 c 在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金自发极化的计算中起着重要作用.

为了更详细地研究应力对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金极化值的影响, 我们定义 ΔP_{tot} 为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$

异质结构与ZnO的极化值差,并且把这个极化值差 ΔP_{tot} 分为三个部分:电子极化 ΔP_{elec} 、离子极化 ΔP_{ion} 以及压电极化 ΔP_{piezo} .首先,我们建立 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构,该结构中晶格参数 a , c 以及内坐标 u 都与本征ZnO一样,定义此时的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构电子极化与本征ZnO电子极化的差为 ΔP_{elec} .接着仅对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 超晶胞内坐标 u 弛豫优化,也就是让 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 超晶胞结构中晶格参数 a 和 c 跟本征ZnO的 a 和 c 一样,通过内坐标 u 弛豫优化来实现离子极化 ΔP_{ion} ;最后,对晶格参数 a , c 以及内坐标 u 弛豫优化,此时极化的改变对应压电极化 ΔP_{piezo} .因此,总极化值差就可以写成 $\Delta P_{\text{tot}} = \Delta P_{\text{elec}} + \Delta P_{\text{ion}} + \Delta P_{\text{piezo}}$.

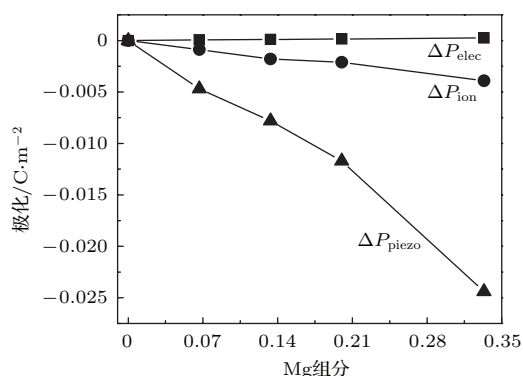


图4 各个极化分量的大小随Mg组分变化关系

Fig. 4. Magnitude of each polarization component is dependant on Mg composition.

图4显示了各个极化分量的大小随Mg组分变化的情况,相比本征ZnO的极化值 $P(\text{ZnO}) = -0.0334 \text{ C/m}^2$,不同Mg组分下的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合

金极化值都有明显改变.首先,电子极化绝对值很小且变化程度也是最小的,在不同Mg组分的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金中,电子极化几乎没有多少改变,对总极化贡献很小.其次,尽管离子极化绝对值是电子极化绝对值的2—3倍,并且随着Mg组分的增加极化绝对值也越来越大,但对总极化的贡献也不大.显然,这些分量中最大的极化贡献是由于应力弛豫而产生的压电效应,大约是离子极化的5—10倍,表明在考虑应力作用时压电极化贡献同样占主要部分.

3.3 能带偏差的计算

构建了 $(5+3)\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格结构,如图1所示, $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的面内晶格参数按照本征ZnO的晶格参数设置.计算了当 $x = 0.25$ 时的界面能量偏差,这主要是因为在该浓度附近有大量的实验研究结果可以参考[27–29].界面能量偏差采用“bulk plus lineup”方法来进行计算,根据van de Walle等[30]提出的方法,把宏观平均静电势能作为能带排列的参考能量.首先分别计算了块体ZnO与 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 的价带位置相对于宏观平均静电势能的位置,得出它们的差值约为0.09 eV.随后计算 $(5+3)\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格结构沿 c 方向的宏观平均静电势能(虚线)与面内平均(实线),绘于图5(a)中,两宏观平均静电势差值 ΔV 约为0.17 eV,我们计算的价带偏差为0.26 eV.以宏观平均静电势能的排列为参考,根据禁带宽度,可以确定导带的位置排列.

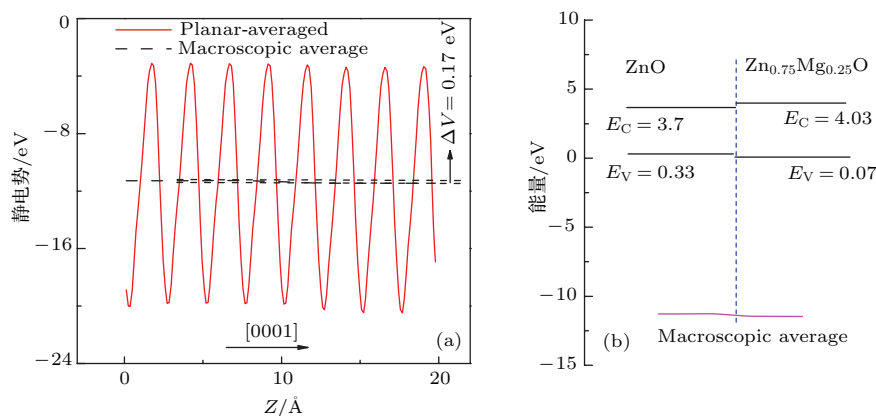


图5 (a) 晶面振荡特性的静电势分布及其沿着 $Z(0001)$ 方向上的宏观平均值; (b) 以宏观平均值为参考, $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面附近的能带排列示意图

Fig. 5. (a) The planar electrostatic potential exhibits lattice plane oscillations, which are filtered out by macroscopic average along $Z(0001)$ direction; (b) the energy band alignment of $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ interface are shown with respect to the macroscopic average electrostatic potentials.

尽管我们在计算中采用了 U 值修正, 第一性原理计算的 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ 带隙值依然偏小, 必须采用实验带隙来计算 ΔE_C , ΔE_C 可以由总的能带偏移(ΔE_g)减去 ΔE_V 计算得到. 根据实验结果^[31], 总的 ΔE_g 为0.59 eV, 使用这个值得到 ΔE_C 为0.33 eV. 根据上述能量关系, 可以很直接地将能带排列方式绘于图5(b)中, 该图显示 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面两侧的能带排列遵守I型排列方式.

$\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 结构的 ΔE_C 与 ΔE_V 的比值为33 : 26, 这一结果与许多实验研究结果非常接近^[25,26]. 而且, 本文的 ΔE_C 与 ΔE_V 的比值大小也在文献报道的结果(60 : 40—90 : 10)范围内^[23–26]. 除此之外, Su等^[26]采用X射线光电子能谱直接对 $\text{ZnO}/\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$ 异质结构进行测量, ΔE_C 和 ΔE_V 分别为0.18 eV和0.13 eV, ΔE_C 与 ΔE_V 的比值为54 : 39, 这与本文的计算结果非常接近. 但是, 上文所提到的这些计算结果或者实验结果都与“common anion rule”预测结果不一致, “common anion rule”认为 ΔE_V 在总的 ΔE_g 中应该占很小一部分, 因为异质结两部分都拥有相同的O原子, 而价带主要是有O2p组成. 然而, 对于 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$, 这个定则不能很好地解释 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面处的能带偏移量, 究其原因主要是因为增强的O2p—Zn3d杂化耦合将价带顶推向较大的能量位置.

4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理Berry-phase方法计算了电子极化值并研究了纤锌矿结构 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金极化的相关特性. 特别地, 我们研究了不同Mg组分下纤锌矿结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金的极化特性同Mg组分 x 之间的关系. 结果表明: 自发极化同Mg组分 x 之间大致是线性依赖关系, 但是不考虑应力情况的线性因子符号与考虑外延应力的相反. 为了理解这些内部机理, 我们把极化分为电子极化、晶格失配调制的离子极化以及应力调制的压电极化三个部分, 并且发现应力调制的压电极化是最主要的部分. 这些结论表明, 极化的改变主要由于Mg组分 x 引起晶格参数 a 与 c 的改变, 从而产生了压电效应. 此外, 我们计算得到 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格晶体结构界面的 ΔE_C 与 ΔE_V 的比值为33 : 26, 这一结果

与许多实验研究结果非常接近, 界面附近的能带排列方式遵守I型排列方式. 研究结果暗示了在 $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结构的界面处存在极化非连续性与I型能带排列方式, 这必然会引起电荷在界面处的积累, 从而产生二维电子气特性.

参考文献

- [1] Chakhalian J, Millis A J, Rondinelli J 2012 *Nat. Mater.* **11** 92
- [2] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 103
- [3] Ji X, Zhu Y, Chen M M, Su L X, Chen A Q, Gui X C, Xiang R, Tang Z K 2014 *Sci. Rep.* **4** 4185
- [4] Tsukazaki A, Ohtomo A, Kita T, Ohno Y, Ohno H, Kawasaki M 2007 *Science* **315** 1388
- [5] Tsukazaki A, Akasaka S, Nakahara K, Ohno Y, Ohno H, Maryenko D, Ohtomo A, Kawasaki M 2010 *Nat. Mater.* **9** 889
- [6] Han K, Tang N, Ye J D, Duan J X, Liu Y C, Teo K L, Shen B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 192105
- [7] Chen H, Gu S L, Liu J G, Ye J D, Tang K, Zhu S M, Zheng Y D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 211906
- [8] Ye J D, Lim S T, Bosman M, Gu S L, Zheng Y D, Tan H H, Jagadish C, Sun X W, Teo K L 2012 *Sci. Rep.* **2** 533
- [9] Monroy E, Omnes F, Calle F 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** R33
- [10] Fan M M, Liu K W, Chen X, Zhang Z Z, Li B H, Zhao H F, Shen D Z 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 313
- [11] Zhu Y Z, Chen G D, Ye H, Walsh A, Moon C Y, Wei S H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245209
- [12] Wu K P, Jiang J H, Tang K, Gu S L, Ye J D, Zhu S M, Lu K L, Zhou M R, Xu M X, Zhang R, Zheng Y D 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **355** 51
- [13] Zhang W, Xue J S, Zhou X W, Zhang Y, Liu Z Y, Zhang J C, Hao Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 077103
- [14] Liu N Y, Liu L, Wang L, Yang W, Li D, Li L, Cao W Y, Lu C M, Wan C H, Chen W H, Hu X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 017806
- [15] Rao X, Wang R Z, Gao J X, Yan H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 107303 (in Chinese) [饶雪, 王如志, 曹觉先, 严辉 2015 物理学报 **64** 107303]
- [16] Niranjana M K, Wang Y, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 016804
- [17] Wang Y, Niranjana M K, Janicka K, Velez J P, Zhuravlev M Y, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094114
- [18] Wei S, Zunger A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2011
- [19] Gruber T, Kirchner C, Kling R, Reuss F, Waag A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5359
- [20] Park S, Ahn D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 253509
- [21] Rao G, Sauberlich F, Klein A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 032101

- [22] Olson D C, Shaheen S E, White M S, Mitchell W J, van Hest M F A M, Collins R T, Ginley D S 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 264
- [23] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, Koinuma H, Yasuda T, Segawa Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980
- [24] Janotti A, van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 121201
- [25] Coli G, Bajaj K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2861
- [26] Su S C, Lu Y M, Zhang Z Z, Shan C X, Li B H, Shen D Z, Yao B, Zhang J Y, Zhao D X, Fan X W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 082108
- [27] Wu X, Vanderbilt D, Hamann D R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035105
- [28] Bretnon T, Lefebvre P, Guillet T, Taliercio T, Gil B, Morhain C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 201912
- [29] Morhain C, Bretnon T, Lefebvre P, Tang X, Valvin P, Guillet T, Gil B, Taliercio T, Teisseire D M, Vinter B, Deparis C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 241305
- [30] van de Valle C G, Martin R M 1987 *Phys. Rev. B* **35** 8154
- [31] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H, Sakurai Y, Yoshida Y, Yasuda T, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466

Polarization properties of wurtzite structure $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and band offset at $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}/\text{ZnO}$ interfaces: A GGA+ U investigation*

Wu Kong-Ping^{1)†} Qi Jian¹⁾ Peng Bo¹⁾ Tang Kun²⁾ Ye Jian-Dong²⁾
Zhu Shun-Ming²⁾ Gu Shu-Lin^{2)‡}

1) (1School of Electrical and Information Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

2) (Nanjing National Laboratory of Microstructures, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 8 March 2015; revised manuscript received 21 May 2015)

Abstract

Two-dimensional (2D) electron gas with high-mobility is found in wurtzite $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}$ heterostructure, which probably arises from the polarization discontinuity at the $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}$ interface, and the 2D electron gas in the heterostructure is usually also regarded as resulting from polarization-induced charge. In order to explore both the formation mechanism and the origin of the 2D electron gas in ZnMgO/ZnO heterostructure, it is necessary to study the polarization properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy and energy band alignment of $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ super-lattice.

In this paper, we study the polarization properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy with different Mg compositions by using first-principles calculations with GGA+ U method, and the polarization properties are calculated according to Berry-phase method. Owing to the excellent match between the in-plane lattice constants of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, the lattice constants of the ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ interface are similar, $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ super-lattice could be constructed easily.

The planar-averaged electrostatic potential for the $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ super-lattice and the macroscopically averaged potential along $Z(0001)$ direction are calculated. The large size of $(5+3)$ $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ super-lattice ensures the convergence of potential to its bulk value in the region of the ZnO layer and $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ layer far from $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ interface. Besides, the valence band offset at the $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ interface is calculated to be 0.26 eV based on the macroscopically averaged potential mentioned above, and the ratio of conduction band offset (ΔE_C) to valence band offset (ΔE_V) is in a reasonable range, and this is in substantial agreement with the values reported in recent experimental results. Because strain induces additional piezoelectric polarization in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, which is introduced by Mg dopant, the lack of inversion symmetry and the bulk ZnO induce its spontaneous polarization in the $[0001]$ direction. The polarization discontinuity at the $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ interface leads to the charge accumulation in the form of interface monopoles, giving rise to built-in electric fields in the super-lattice. In addition, energy alignment determination of the $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ super-lattice is performed, which shows a type-I band alignment with $\Delta E_V=0.26$ eV and $\Delta E_C=0.33$ eV. The determination of the band alignment indicates that the $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ super-lattice is competent to the confining of both electron and hole.

These findings will be useful for designing and optimizing the 2D electron gas at $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}/\text{ZnO}$ interface, which can be regarded as an important reference for studying the 2D electron gas at $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ super-lattices for electronics and optoelectronics applications.

Keywords: MgZnO , spontaneous polarization, electrostatic potential average, band offset

PACS: 73.20.-r, 71.15.Mb, 73.40.Gk, 68.65.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.187304

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274058, 61025020, 61322403), the Natural Science Foundation of Anhui Province of China (Grant No. 1208085QF116) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (Grant Nos. BK2011437, BK20130013).

† Corresponding author. E-mail: kpwu@aust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: slgu@nju.edu.cn