

纤锌矿结构 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 电子结构及吸收光谱的第一性原理研究*

黄 丹¹⁾ 邵元智^{1)†} 陈弟虎^{1)‡} 郭 进²⁾ 黎光旭²⁾

1) 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

2) 广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

(2007 年 3 月 6 日收到, 2007 年 4 月 5 日收到修改稿)

采用第一性原理计算方法, 计算了纤锌矿结构 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 的电子结构及吸收光谱. 计算结果表明, Mg 的掺入使 ZnO 的电子结构发生了较大的改变, 与 Mg 邻近的 O 原子得到电子的数目明显增大, 进而 O 原子返回部分电子给邻近 Zn 原子. Zn-O 间相互作用减弱, 禁带宽度变大, 这也从同一合金中 Zn4s 上移的程度得到证实. 其吸收光谱也随着 Mg 的掺入出现蓝移现象, 其吸收边对应波长分别为 379, 366, 357 和 333 nm, 与实验结果相一致.

关键词: 第一性原理计算, 电子结构, 吸收光谱, 纤锌矿结构 ZnO

PACC: 7115M, 7125, 7840G

1. 引 言

纤锌矿结构 ZnO 是一种直接带隙型半导体材料, 其禁带宽度为 3.37 eV, 对应紫外光波长, 有望开发出蓝光及紫外光发光器件, 其另一个显著的特点是激子结合能高达 60 meV, 具有较低的光致发光和受激辐射的阈值^[1-3]. 因而 ZnO 在蓝光及紫外光发光二极管、半导体激光器和紫外光探测器上具有广阔的应用前景.

研究发现, 对 ZnO 进行 Mg 掺杂制得的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金, 其禁带宽度具有可调节性, 当 $x < 0.36$ 时, 合金保持纤锌矿结构, 其禁带宽度可达到 3.99 eV. 而且由于 Mg^{2+} 离子半径 (0.057 nm) 和 Zn^{2+} 离子半径 (0.060 nm) 较为接近, 其掺入后晶格常数的变化仅在 1% 左右^[4]. 目前普遍认为 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 是与 ZnO 构建有效异质结的理想三元合金体系^[5], 这使得 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金成为紫外波段光电器件研究的热点方向. 例如, Choi 等人^[6] 利用磁控溅射方法制备了 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜, 并探讨了退火对薄膜结构及

光学电学性质的影响. Ning 等人^[7] 利用溶胶-凝胶法制备 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜, 发现随着 Mg 含量的增加, 禁带宽度加大, 薄膜的导电性能及电介质性能加强. 邹璐等人^[8] 在硅衬底上制备了 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜, 合金显示出良好的 c 轴取向, 带边发射峰相对 ZnO 晶体有 0.4 eV 的蓝移. 但对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金的研究主要集中在实验方面, 对其理论研究的报道相对较少.

目前, 第一性原理计算已广泛地应用到材料微观性能的研究, 日益受到研究者的重视. 靳锡联等人^[9] 用第一性原理方法研究了 Mg 掺杂 ZnO 所致的禁带宽度增大现象, 计算中采用 PW91 形式描述交换关联能, 计算结果认为 Mg 的掺入导致 Zn4s 态向高能端的偏移是导致禁带宽度增大的根本原因, 但其讨论的范围涉及相变 (当含量超过 30%, 合金将发生结构相变), 而本文中所用模型均为纤锌矿结构. Fritsch 等人^[10] 利用经典赝势方法计算了具有 MgO (rocksalt) 型结构 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x > 0.5$) 合金的能带结构. Sun 等人^[11] 利用第一性原理方法计算了高压情况下 ZnO 的电子结构及光学性质. Lin 等人^[12] 利用超晶胞模型探讨了 N 杂质及 O 缺陷对

* 国家自然科学基金 (批准号 30370410) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: stssyz@mail.sysu.edu.cn

‡ E-mail: stscdh@mail.sysu.edu.cn

TiO_2 光学性质的影响,发现 N 掺杂 TiO_2 的吸收可见光区域为 400—500 nm, O 缺陷 TiO_2 的吸收可见光区域在 500 nm 以上. Tian 等人^[13]同样利用超晶胞模型研究了 S 掺入对 TiO_2 光学性质的影响,认为 S 3p 出现在价带上边缘,是引起禁带宽度变窄及吸收边红移的原因.

本文对纤锌矿结构 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 合金进行了系统的研究,这样避免了相变对结果分析的影响,且大多实验均保持在纤锌矿结构范围^[6-8]. 探讨了 Mg 含量对纤锌矿结构 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金电子结构及吸收光谱的影响,从微观角度对其能带结构进行理论分析,并对禁带宽度变化及吸收光谱蓝移进行理论解释.

2. 计算方法及计算模型

本文计算采用的软件是基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 应用赝势平面波方法^[14]的 CASTEP^[15]软件包. 计算中,电子间交换关联能用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE^[16]泛函描述. 所选赝势为超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, USP)^[17]. Zn, Mg, O 的价电子组态分别为 $Zn3d^{10}4s^2$, $Mg2p^63s^2$, $O2s^22p^4$. 平面波截断能 E_{cut} 设为 340 eV. 计算采用

超晶胞模型,分别为 $ZnO(2 \times 2 \times 1)$, 1 个 Mg 原子取代 1 个 Zn 原子的 $ZnO(2 \times 2 \times 2)$, 1 个 Mg 原子取代 1 个 Zn 原子的 $ZnO(2 \times 2 \times 1)$ 以及 2 个 Mg 原子取代 2 个 Zn 原子的 $ZnO(2 \times 2 \times 1)$, 因此, x 的值分别为对应于 0, 0.0625, 0.125 和 0.25. 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[18, 19]方案来选择 k 空间网格点,布里渊区 k 点的选取分别为 $4 \times 4 \times 5$, $4 \times 4 \times 2$, $4 \times 4 \times 5$ 和 $4 \times 4 \times 5$, 对应于 x 为 0, 0.0625, 0.125 和 0.25 的超晶胞模型.

计算在不固定任何参数下进行几何优化,能量、自洽场和能带的收敛精度皆设为 1.0×10^{-5} eV/atom. 优化得到的晶格参数见表 1, 优化后的晶格常数比实验值略大,但误差小于 1.5%, 其晶格常数 a 值随 x 增大而增加,晶格常数 c 随 x 增大而减小,趋势与实验相一致^[4].

吸收曲线可由介电函数的虚部求出,介电函数虚部写为

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{c,n} \sum_k |\Psi_k^c | \hat{u} \cdot \mathbf{r} | \Psi_k^n | \times \delta[E_k^c - E_k^n - \hbar\omega], \quad (1)$$

其中, Ω 为单位晶格体积, c, n 分别代表导带及价带, k 代表的布里渊区中的 k 点, ω 为入射光的频率, \mathbf{r} 为动量算符, Ψ_k^c, Ψ_k^n 是本征态, \hat{u} 内部场向量.

表 1 结构优化后 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 合金晶胞参数

合金	ZnO	$Zn_{0.9325}Mg_{0.0625}O$	$Zn_{0.875}Mg_{0.125}O$	$Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$
折合晶胞参数	$a = b = 0.3275$	$a = b = 0.3277$	$a = b = 0.3279$	$a = b = 0.3283$
$a, b, c/\text{nm}$	$c = 0.5270$	$c = 0.5267$	$c = 0.5262$	$c = 0.5257$
V/nm^3	0.048830	0.048889	0.048916	0.048999

3. 结果与讨论

3.1. 能带结构

计算 4 种模型所到的能带结构均为直接带隙型,导带底和价带顶均处在布里渊区 G 点. 图 1 为 ZnO 的能带结构图,由于 GGA 只给出了单粒子的本征值,因此存在禁带宽度普遍偏低的问题^[20], 计算出的带隙值分别为 0.96, 1.08, 1.22 和 1.49 eV. 图 2 为 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 禁带宽度随 x 变化的示意图,从图中可以看出,计算与实验^[4]引起能带变化的趋势是一致的,都是随着 x 的值增大而增大. 处理计算与实

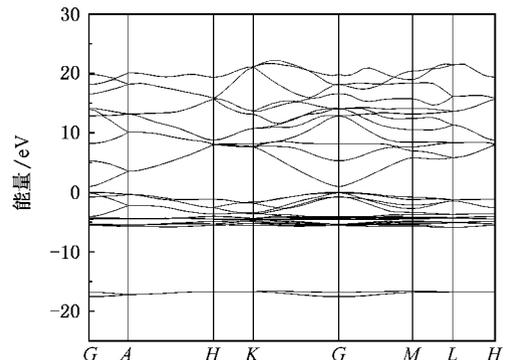


图 1 计算所得 ZnO 能带结构图

验带隙宽度误差最通常的方法是使用剪刀因子^[21],

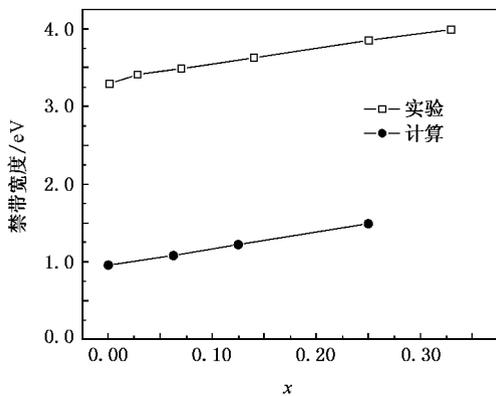


图 2 计算与实验 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 禁带宽度的对比图

它也被其他工作广为应用^[12,13]. 本文以下对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金结果分析所取剪刀因子值取为 ZnO 计算值与实验值 (3.37 eV) 间的差值 2.41 eV.

3.2. 态密度及 Milliken 分析

图 3 为 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 合金的总态密度图 (total density of state, TDOS) 及 $Zn_{0.875}Mg_{0.125}O$ 分波态密度图 (partial density of state PDOS) (CASTEP 中把各自合金的 Fermi 能级认为是能量零点), 由图可知, -40 eV 处的态密度峰主要由 Mg2p 电子贡献, -17 eV 处的态密度峰主要由 O2s 电子贡献, 下价带 (-6.3—-2.4 eV) 主要由 Zn3d 及 O2p 电子贡献, 上价带 (即价带顶, -2.4—0.3 eV) 主要由 O2p 及 Zn3d 电子贡献, Zn3d 轨道与 O2p 轨道在价带有明显的成键峰. 导带底主要 Zn4s 轨道提供, Zn4p, Mg2p, O2p 轨道在导带中上部. 因此, 禁带

宽度主要由价带顶的 Zn3d, O2p 轨道与导带底 Zn4s 轨道决定, Zn 与 O 间的相互作用及电子分布情况将决定禁带宽度.

表 2 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 合金的 Milliken 电荷分布

	原子	s 电子	p 电子	d 电子	净电荷
$x = 0$	O	1.85	4.97		-0.82
	Zn	0.49	0.71	9.98	0.82
$x = 0.0625$	O*	1.88	5.06		-0.94
	O	1.85	4.97		-0.82
	Zn(2O*)	0.50	0.77	9.98	0.76
	Zn(O*)	0.49	0.74	9.98	0.79
	Zn	0.50 ± 0.02	0.71	9.98	0.82 ± 0.02
	Mg	0.40	5.87		1.73
$x = 0.125$	O*	1.88	5.07		-0.95
	O	1.85	4.97		-0.82
	Zn(2O*)	0.50 ± 0.01	0.77	9.98	0.75 ± 0.01
	Zn	0.48	0.70	9.98	0.85
	Mg	0.40	5.87		1.73
	O**	1.91	5.16		-1.06
$x = 0.25$	O*	1.88	5.06		-0.94
	O	1.85	4.97		-0.82
	Zn(2O* + O**)	0.53	0.82	9.98	0.68
	Zn(2O*)	0.51	0.74	9.98	0.76
	Mg	0.41	5.94		1.65

注: O* 代表其周围有 1 个 Mg, O** 代表其周围有 2 个 Mg, 而 Zn 括号内代表周围的 O*, O** 情况. “±” 是超晶胞内某些原子电荷数的偏离

为进一步分析 Mg 掺入后 Zn 与 O 电子分布的

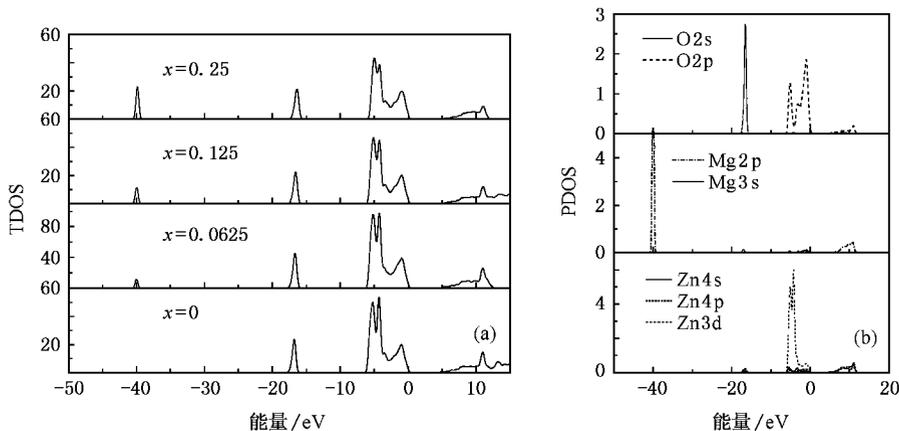


图 3 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 合金的总态密度图 (a) 及 $Zn_{0.875}Mg_{0.125}O$ 分波态密度图 (b)

情况,对体系合金进行了 Milliken 电荷分布分析,它为分析合金电荷变化提供了定量的依据.从 Milliken 电荷分布(表 2)来看, Mg 转移电荷数明显大于 Zn 的转移电荷数,接近于其价电荷. Mg 与 O 间的相互作用以离子性为主.而 Zn 电荷转移数仅为 0.8 左右,说明 Zn-O 间存在较强的共价作用. Mg 的掺入使邻近它的 O 原子(O^* , O^{**})得到的电子数增多,而邻近 O^* , O^{**} 原子的 Zn 原子的转移电子的数目减小.超晶胞中没有近邻 Mg 的 O 原子,其电荷分布不变,而超晶胞中没有近邻 O^* (O^{**})的 Zn 原子,其电荷分布有微弱变化.进一步比较各轨道上的电荷可知, O^* (O^{**})原子的电荷变化在 2p 轨道,而近邻 O^* (O^{**})的 Zn 原子轨道电荷变化主要在 Zn4p. Mg 掺入后, O 原子从 Mg 原子得到更多的电子,有部分电子又转移回其邻近 Zn 原子, Zn-O 间的相互作用减弱.

由于 Mg 掺入后 Zn 与 O 原子的电子分布均发生了较大的变化,因此,对发生电荷转移的 Zn, O 的态密度与未掺杂的 Zn, O 的态密度(图 4)进行了比较.在 ZnO 中, Zn 与 O 在 ZnO 费米能级以下 -5.3 eV 及 -1.0 eV 处均有明显的成键峰,而在 $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ 中, O^{**} 与其近邻的 Zn($2O^* + O^{**}$) 在深能级的成键峰明显向高能方向移动,其成键峰在 $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ 合金费米能级以下的 -5.0 eV 左右,且 O 原子在低能端的密度减弱,高能端的密度加强.成键峰从低能级向费米能级上移,同样说明 Mg 掺入后 Zn-O 间相互作用减弱.

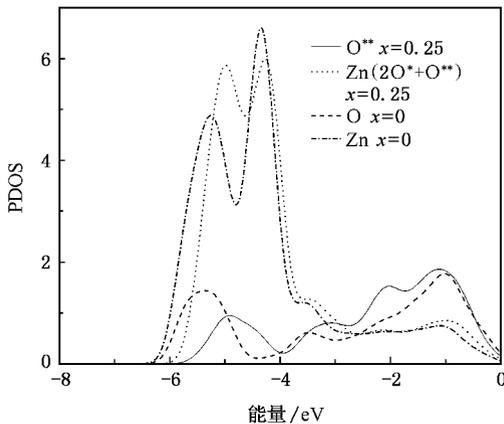


图 4 ZnO 及 $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ 中 Zn 与 O 在价带的分波态密度

由于 CASTEP 把零点均定在各自合金的 Fermi 能级,并不能比较不同合金价带间的变化,而文献 [9] 在利用 CASTEP 计算 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金中,从 $O2p$

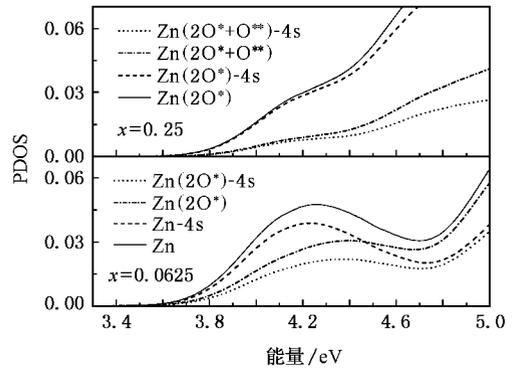


图 5 $Zn_{0.9375}Mg_{0.0625}O$ 及 $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ 中转移不同电荷 Zn 原子在导带底的分波态密度图

轨道在不同合金的 Fermi 能级(0 eV)附近保持不变,而认为价带位置没有变化,有其不当之处.例如, Persson 等人^[22]发现在 ZnO 中较小量的掺入 S,将引起价带强烈的上移.而由于计算结果限制,我们只能得知由于 Zn-O 间相互作用减弱,合金的能隙有变宽的现象.但在比较同一合金中与 O^* , O^{**} 近邻及与 O^* , O^{**} 非近邻(或近邻数目多与少) Zn 原子的 Zn4s(图 5)发现,与 O^* , O^{**} 近邻多的 Zn 原子由于转移回的电子数多,其与 O 原子相互作用减小程度增大, Zn4s 向高能端上移的程度明显大于与 O^* , O^{**} 近邻少的 Zn 原子.因此,在 $Zn_{0.9375}Mg_{0.0625}O$ 中,未与 O^* 近邻的 Zn 原子将出现在导带底,而 $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ 中,与 O^* , O^{**} 近邻少的 Zn($2O^*$)将出现在导带底.这也证实了 Zn-O 间作用减小越大,其导带相对价带上移程度越高,进而引起能带变宽.

3.3. 吸收光谱分析

Mg 掺入后,由于 Zn-O 间的相互作用减弱,其禁

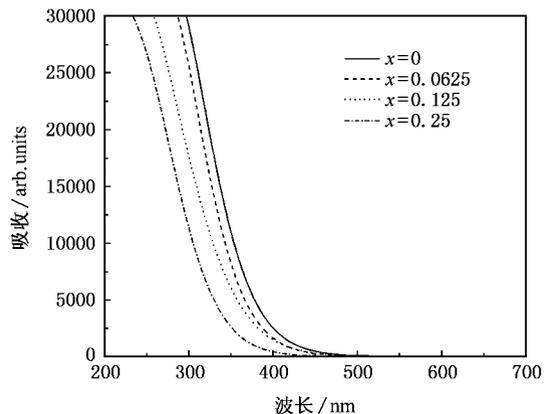


图 6 计算所得 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x=0, 0.0625, 0.125, 0.25$) 合金的吸收曲线图. 剪刀因子值 2.41 eV

带宽度变宽,相应的吸收光谱将发生蓝移现象,从计算出的吸收光谱(图6)来看,随着Mg含量的不断增加,由 $x=0$ 到 $x=0.25$ 的吸收光谱带边分别对应于379,366,357和333 nm,这与实验结果^[23]377 nm($x=0$),343 nm($x=0.19$),333 nm($x=0.24$)和310 nm($x=0.36$)相一致,其他实验^[7,24]的吸收光谱也都相应表现出蓝移特征.该系列合金吸收光谱波长均对应于紫外波段,可应用于紫外光器件的研制.

4. 结 论

本文采用赝势平面波方法计算了 $Zn_{1-x}Mg_xO$

($x=0, 0.0625, 0.125, 0.25$)合金的电子结构及吸收光谱.计算结构表明,Mg的掺入使其电子结构发生了较大的改变,禁带宽度随Mg含量的增加而增加,与Mg近邻的O原子得到电子数明显增加,把部分原来从Zn原子得到的电子返回.Zn-O间相互作用减弱,能隙变宽,这也从同一合金中与 O^* , O^{**} 近邻较多的Zn原子的4s轨道上移程度较大得到证实.计算得到的吸收光谱曲线带边对应波长与实验值相一致.

- [1] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [2] Chen Y F, Bagnall D M, Koh H J, Park K T, Hiraga K J, Zhu Z Q, Yao T 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912
- [3] Liu H X, Zhou S M, Li S Z, Hang Y, Xu J, Gu S L, Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智、杭 寅、徐 军、顾书林、张 荣 2006 物理学报 **55** 1398]
- [4] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H, Sakurai Y, Yoshida Y, Yasuda T, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
- [5] Ohtomo A, Tamura K, Kawasaki M, Makino T, Segawa Y, Tang Z K, Wong G K L, Matsumoto Y, Koinuma H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2204
- [6] Choi C H, Kim S H 2005 *J. Cryst. Growth* **283** 170
- [7] Ning G H, Zhao X P, Li J 2004 *Optic. Mater.* **27** 1
- [8] Zou L, Wang L, Huang J Y, Zhao B H, Ye Z Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 935 (in Chinese) [邹 璐、汪 雷、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 **52** 935]
- [9] 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]
- [10] Fritsch D, Schmidt H, Grundmann M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 134104
- [11] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
- [12] Lin Z S, Alexander O, Richard M L, Payne M C 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 20948
- [13] Tian H F, Liu B C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17866
- [14] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 2717
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [18] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [19] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [20] Robertson J, Xiong K, Clark J 2006 *Phys. Stat. Sol(b)* **243** 2054
- [21] Godby R W, Schluter M, Sham L J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2415
- [22] Persson C, Charlotte P B, Malmström J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 146403
- [23] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, Teng C W, Jin C, Kvit A, Kolbas R M, Holland O W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3327
- [24] Zhang X, Li X M, Chen T L, Bian J M, Zhang C Y 2005 *Thin Solid Films* **492** 248

First-principles calculation on the electronic structure and absorption spectrum of the wurtzite $Zn_{1-x}Mg_xO$ alloys^{*}

Huang Dan^{1)†} Shao Yuan-Zhi^{1)‡} Chen Di-Hu^{1)‡} Guo Jin²⁾ Li Guang-Xu²⁾

¹⁾ *State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*

²⁾ *Institute of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China*

(Received 6 March 2007 ; revised manuscript received 5 April 2007)

Abstract

The electronic structure and absorption spectrum of the wurtzite $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.25$) alloys have been calculated by means of the first-principles method. The doping of magnesium leads to an apparent change of the electronic structure of ZnO. The electron density of the oxygen atoms near the magnesium atom increases obviously, and the oxygen atoms transfer some of the electrons to Zn atoms nearby. This weakens the interactions between zinc and oxygen atoms, the band gap becomes broader, which has been validated by the extent of shift of Zn 4s in the same alloys. Theoretical calculation also reveals a blue shift in the absorption spectrum of Mg-doped ZnO, and the absorption edges were located at 379, 366, 357 and 333 nm, respectively, with increasing doping of magnesium in ZnO. The results are discussed in detail.

Keywords : first-principles calculation, electronic structure, absorption spectrum, wurtzite ZnO

PACC : 7115M, 7125, 7840G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 30370410).

[†] Corresponding author. E-mail : stssyz@mail.sysu.edu.cn

[‡] E-mail : stscdh@mail.sysu.edu.cn