

# Mg 掺杂 ZnO 电子结构与压电性能的第一性原理研究

张涛<sup>1,2</sup>, 刘屹崧<sup>2</sup>, 顾马龙<sup>2</sup>, 杨龙海<sup>3</sup>, 席悦<sup>2</sup>

(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 理学院, 陕西 西安 710054;  
3. 西安科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:**采用第一性原理计算方法研究了掺杂不同 Mg( $r(\text{Mg})$ , 摩尔比)的 ZnO 材料的电子结构与压电性能。研究发现,随着  $r(\text{Mg})$  的增加, ZnO 晶格常数  $c$  与  $a$  的比值( $c/a$ )减小,材料禁带宽度增大。当  $r(\text{Mg})=0.3$  时,其带隙达到最大值(为 1.493 eV)。态密度与差分电荷密度计算结果表明,其带隙增大的原因是导带中 Zn-3d 态向高能端移动。Mg 的引入有助于提升 ZnO 材料的压电性能,其压电系数从本征的  $1.30272 \text{ C/m}^2$  提升至  $1.35588 \text{ C/m}^2$ ,压电系数的提高可能来源于四方因子  $c/a$  数值减小引起的结构畸变。

**关键词:**第一性原理; Mg 掺杂 ZnO; 压电系数; 电子结构; 晶格常数

**中图分类号:** TN384; TN65 **文献标识码:** A

## First Principles Study on Electronic Structure and Piezoelectricity of Mg-Doped ZnO

ZHANG Tao<sup>1,2</sup>, LIU Yikun<sup>2</sup>, GU Malong<sup>2</sup>, YANG Longhai<sup>3</sup>, XI Yue<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;  
2. College of Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;  
3. College of Electrical and Control Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The electronic structure and piezoelectric properties of ZnO materials with different Mg doping contents were studied by first principles method. It is found that with the increase of Mg incorporation ratio, the ratio of ZnO lattice constant  $c$  to lattice constant  $a$  ( $c/a$ ) decreases, and the band gap width increases. When the mole ratio of Mg doping is 0.3, the band gap reaches the maximum value of 1.493 eV. The calculation results of state density and differential charge density show that the reason for the increase of band gap is that the Zn-3d state in the conduction band moves towards the high-energy end. The introduction of Mg helps to improve the piezoelectric properties of ZnO materials, with the piezoelectric coefficient increasing from intrinsic  $1.30272 \text{ C/m}^2$  to  $1.35588 \text{ C/m}^2$ . The increase of piezoelectric coefficient may be attributed to the structural distortion caused by the decrease in the value of the tetragonal factor  $c/a$ .

**Key words:** first principles; Mg doped ZnO; piezoelectric coefficient; electronic structure; lattice constant

## 0 引言

随着半导体技术的稳步发展,以氧化锌(ZnO)、氮化镓(GaN)为首的第三代半导体材料受到广泛关注。ZnO 为六方纤锌矿结构的 II-VI 族半导体材料,属于  $P63mc$  空间群,在室温下其禁带宽度

(3.37 eV)接近于 GaN 材料的禁带宽度(3.40 eV),激子结合能(60 meV)约为 GaN 材料激子结合能(21 meV)的 3 倍。此外, ZnO 因具有生产成本低,无毒,生长温度低及易制备等优点而备受研究人员的青睐。目前, ZnO 材料的制备手段逐渐成熟<sup>[1-2]</sup>,

收稿日期:2023-03-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 52174151, No. 11974275, No. 61834005);陕西省联合基金重点资助项目(2021JML-05);陕西省重点技术创新团队基金资助项目(2019TD-026);陕西省科技统筹创新工程计划基金资助项目(2012KTCL01-12);陕西省榆林市科技局基金资助项目(2019-138)

作者简介:张涛(1977-),男,山东省威海市人,教授,博士。

该材料具有压电、光电、压敏等特性,在声表面波器件、太阳能电极、气敏元件、压敏器件及光电器件等领域应用广泛<sup>[3]</sup>。

通过掺入元素成为改善材料电学性能的常规方法,目前关于掺杂 ZnO 的第一性原理研究报道较多。Ma 等<sup>[4]</sup>利用第一性原理对不同 Cu 掺杂 ZnO 的能带结构、态密度与光吸收性质进行了研究。Li 等<sup>[5]</sup>采取第一性原理研究了不同镧掺杂量对 ZnO 材料光电特性的影响。周勋等<sup>[6]</sup>通过第一性原理研究了过渡族金属离子掺杂六方纤锌矿型 ZnO 的晶格常数、电子结构、介电函数及光学吸收系数等性质,但有关 Mg 掺杂 ZnO 压电性能的第一性原理研究较少。本文采用第一性原理计算,研究了掺杂不同 Mg( $r(\text{Mg})$ ,摩尔比)的 ZnO 能带、态密度、差分电荷密度及压电性质。

## 1 实验方法

本文采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory)的第一性原理方法,利用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)软件包进行模拟计算。电子之间的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 进行处理。其中计算精度选择为 Accurate,平面波截断能设置为 400 eV,自洽收敛精度设置为  $1 \times 10^{-4}$  eV/cell, K 空间特殊点精度取  $2 \times 6 \times 6$  网格。

理论计算采用六方纤锌矿结构 ZnO 作为晶胞,利用超晶胞法对 ZnO 晶胞进行扩胞,得到  $5 \times 2 \times 1$  的超晶胞模型,如图 1(a)所示。

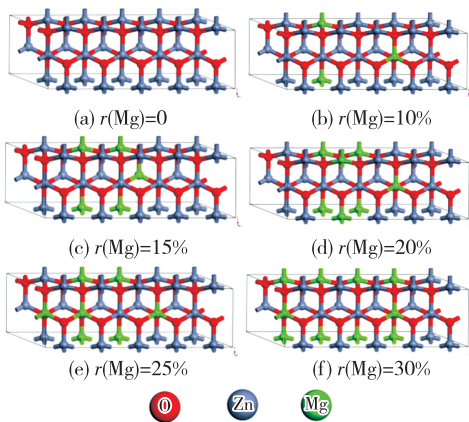


图 1 不同 Mg 掺杂量 ZnO 超晶胞模型图

由图 1 可见,在 ZnO 的超晶胞模型中共有 20 个 Zn 原子与 20 个氧原子。将其中 2~6 个 Zn 原子替换 Mg 原子,可建立掺杂为  $r(\text{Mg})=0$ 、10%、

15%、20%、25%和 30%的 ZnO 超晶胞模型。对其 6 个比例的模型进行优化与自洽处理,对其能带、态密度、差分电荷密度及压电系数进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子结构计算结果与分析

图 2(a)为未掺杂 ZnO 的能带结构图。由图可看出,ZnO 的导带底与价带顶都在 G 上,说明 ZnO 为直接带隙半导体,其导带底为 0.367 eV,价带顶为 -0.424 eV,禁带宽度为 0.791 eV。Yang 等<sup>[7]</sup>采用第一性原理对 ZnO 电子结构进行了研究,计算出本征 ZnO 的禁带宽度为 0.729 eV,与本研究结果一致。但 ZnO 的实验值带隙  $E_g$  为 3.37 eV,理论值与计算值差距较大,这是因为 GGA 近似在电子与电子交换关联处理过程中严重低估 Zn 的 3d 态能量。图 2(a)~(f)为  $r(\text{Mg})$  不同时 ZnO 的能带结构图。由图可看出,掺杂 Mg 后,ZnO 仍为直接带隙半导体,且随着  $r(\text{Mg})$  增大,导带开始向高能端移动,价带开始向低能端移动,其禁带宽度逐渐增大,如图 3 所示。虽然 GGA 法导致掺杂 Mg 的 ZnO 能带带隙比实际值低,但本文主要研究 Mg 掺杂 ZnO 电子结构的变化规律。

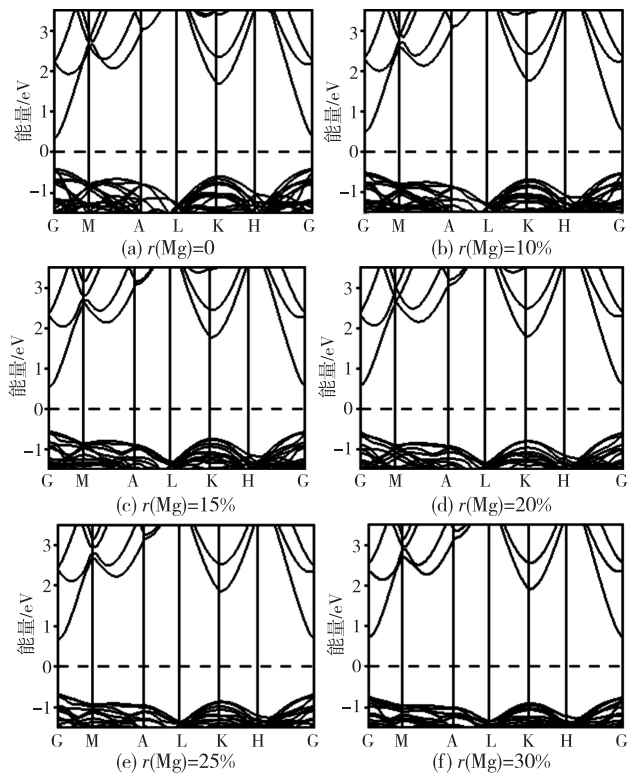


图 2 不同 Mg 掺杂量的 ZnO 能带图

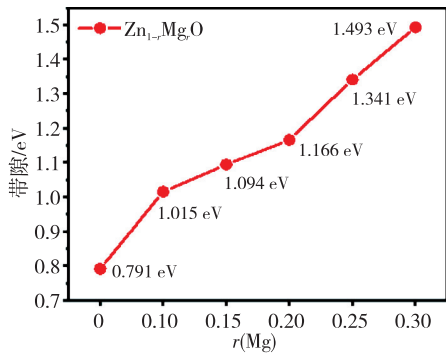


图 3 Mg 掺杂量的 ZnO 能带带隙变化

态密度为能带的投影,分析电子在各个原子轨道的分布与成键情况时具有重要的作用。本文通过  $Zn-3d^{10}4s^2$ 、 $O-2s^2p^4$  和  $Mg-2p^63s^2$  来计算分析各原子价电子。图 4 为  $r(Mg)$  不同时 ZnO 的态密度图。由图 4(a) 可看出,在价带部分,未掺杂

ZnO 在  $-7.5 eV \sim 0$  间主要由 Zn-3d 态与 O-2p 态贡献,且二者发生重叠。在  $-19 \sim -16 eV$  内主要由 O-2s 态贡献。在导带部分,其主要是由 Zn-4s 态贡献形成。图 4(b)~(f) 表明,在引入 Mg 离子后,价带并未出现明显变化。而 Mg 的掺入使 Zn-3d 态的贡献逐步下降,但 O-2p 态未发生明显变化,表明价带主要与 O-2p 态相关,这与勒锡联等<sup>[8]</sup>在 Mg 掺杂 ZnO 带隙增大的研究结果一致。导带区内,Mg 的掺入使导带向高能端移动,且其位移随着掺入  $r(Mg)$  的增大而增大。由  $Zn_{1-r}Mg_rO$  的分态密度图谱可看出,随着  $r(Mg)$  的增加,Mg-2p 态峰值逐步增加,导带向高能端移动,导带与价带的距离逐步变宽,使  $Zn_{1-r}Mg_rO$  能带带隙增大。

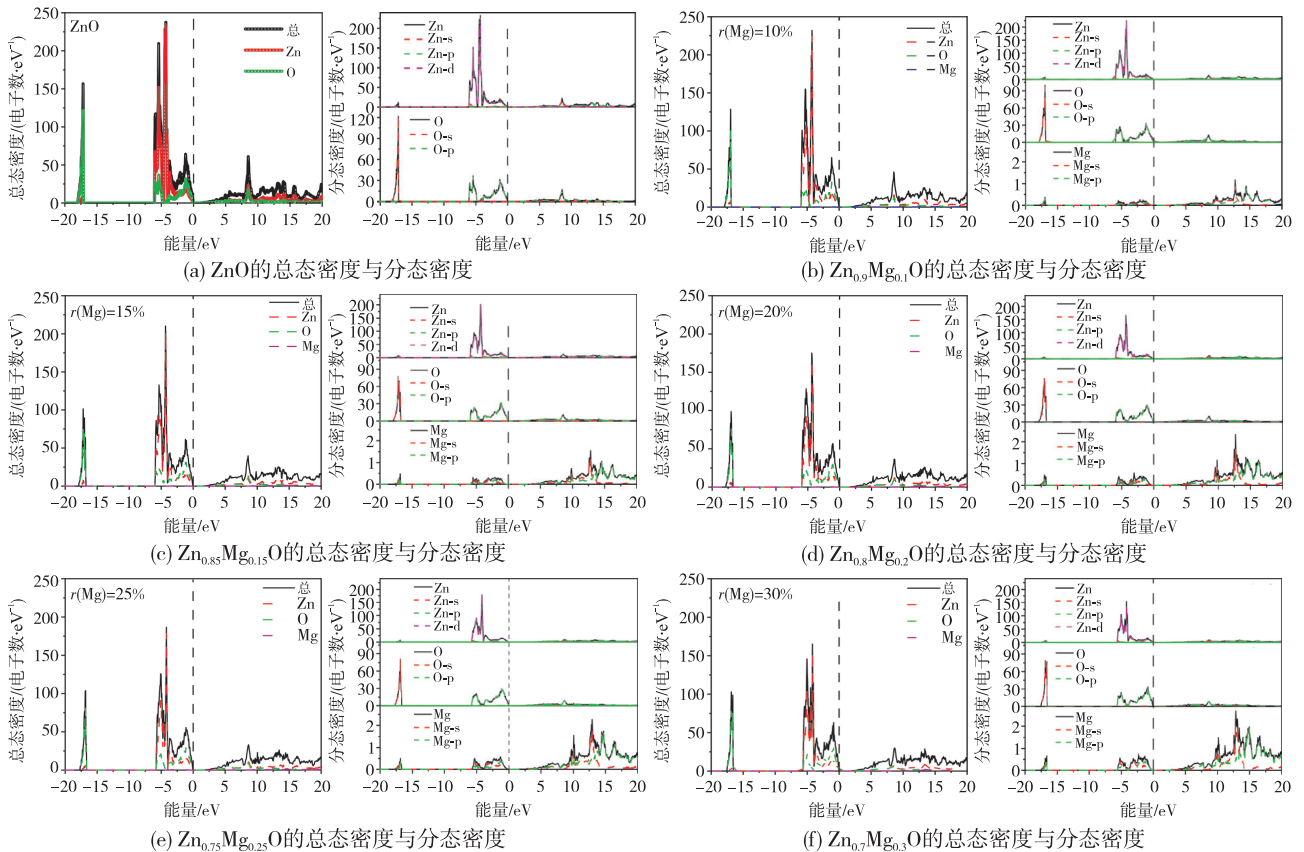


图 4 不同 Mg 掺杂量 ZnO 态密度图

图 5 为  $r(Mg)$  不同时 ZnO 的差分电荷密度图。由图可看出,当 Mg 离子进入 ZnO 晶格并取代 Zn 原子时,其电子密度分布发生偏移,且随着  $r(Mg)$  的增大,靠近 Mg 方向的 O 附近等高线更密集。这是

由于 Mg 原子的金属性比 Zn 原子的金属性强,使 O 离子的电子密度分布向 Mg 离子的方向发生偏移,Mg 与 O 之间的键合能力增强,从而使 Zn 与 O 的键合能力减小。这是导致导带中 Zn-4s 态朝向高能

端移动的原因。

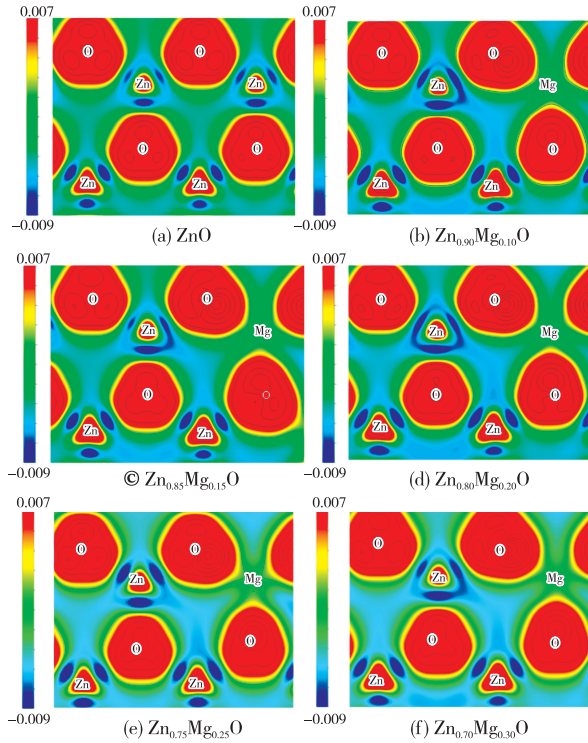


图5 不同 Mg 掺杂量 ZnO 的差分电荷密度图

## 2.2 压电系数计算与分析

压电系数  $e_{33}$  表示单位机械应力下单位体积的电荷变化量,其物理意义是描述压电效应的强度,压电系数越大,说明材料受到机械应力后产生的电荷量变化越大,反之,压电系数越小,压电效应越弱。ZnO 材料因具有六方纤锌矿结构,当沿  $c$  轴施加压力时易产生电荷分离现象,故其  $e_{33}$  值较大。利用 Barry 相法对 ZnO 的  $e_{33}$  进行计算:

$$e_{33} = \frac{\partial P_3}{\partial \epsilon_3} \quad (1)$$

式中: $P_3$  为  $c$  轴方向上的极化; $\epsilon_3$  为  $c$  轴上的应变。未掺杂 ZnO 的  $e_{33} = 1.30272 \text{ C/m}^2$ ,这与文献[9-10]计算 ZnO 的压电系数结果一致。

为了研究 Mg 原子掺入 ZnO 后对其压电性能的影响,对掺杂 5 种不同  $r(\text{Mg})$  的 ZnO 压电系数进行计算,结果如图 6 所示。由图可见,随着 Mg 进入 ZnO 的晶格后,其  $e_{33}$  随着  $r(\text{Mg})$  的增大而增大,当  $r(\text{Mg}) = 0.30$  时,  $e_{33}$  达到最大(为  $1.35588 \text{ C/m}^2$ ),说明 Mg 进入 ZnO 的晶格后导致其压电效应发生显著提升。Yiju Chen 等<sup>[11]</sup>在较低 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的实验中发现,  $r(\text{Mg})$  的增加有助于 ZnO 薄膜压电性能增大。Hsinhung Chen 等<sup>[12-13]</sup>在 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的实验中得到类似的结果。由此发现,在  $r(\text{Mg})$  增大的基础上,所测晶格常数  $c$  值不断减少,这与理论研究所得结果一致。

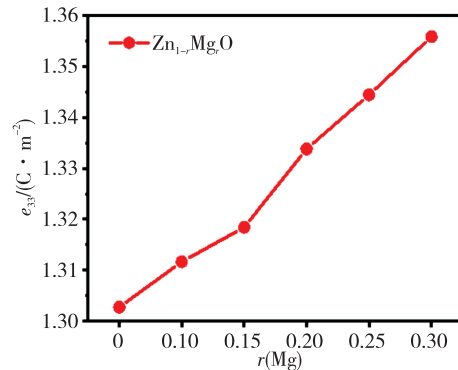


图6 不同 Mg 掺杂量 ZnO 的  $e_{33}$  变化图

通过对 Mg 掺杂 ZnO 超晶胞结构进行优化处理可得到其改变后的晶格常数,如表 1 所示。随着  $r(\text{Mg})$  不断增加,晶格常数  $a$  由  $0.32595 \text{ nm}$  增加至  $0.32618 \text{ nm}$ ,晶格常数  $c$  由  $0.52199 \text{ nm}$  下降至  $0.52038 \text{ nm}$ ,  $c/a$  的值由  $1.6014$  下降至  $1.5954$ 。而对于纤锌矿压电材料,其  $e_{33}$  与  $c/a$  有关,而与其组成的元素无关。Momida 等<sup>[14]</sup>通过研究六方纤锌矿材料晶格常数与压电性能的关系,得到其  $e_{33}$  随着  $c/a$  增大而减小。这与本文结果一致,即 Mg 掺杂 ZnO 的  $e_{33}$  提升,根本原因是  $c/a$  降低了。

表1 Mg 掺杂 ZnO 晶格常数表

	$r(\text{Mg})=0$	$r(\text{Mg})=10\%$	$r(\text{Mg})=15\%$	$r(\text{Mg})=20\%$	$r(\text{Mg})=25\%$	$r(\text{Mg})=30\%$
$a/\text{nm}$	0.32595	0.32607	0.32609	0.32612	0.32615	0.32618
$c/\text{nm}$	0.52199	0.52181	0.52158	0.52107	0.52080	0.52038
$c/a$	1.6014	1.6003	1.5995	1.5978	1.5968	1.5954

## 3 结束语

本文主要利用第一性原理方法对 Mg 元素掺杂

ZnO 材料的能带、态密度、差分电荷密度、压电性质进行计算并做了研究。本征 ZnO 材料理论了禁带

宽度为 0.791 eV, Mg 的引入使 ZnO 的能带带隙增大, 当  $r(\text{Mg}) = 0.30$  时, ZnO 带隙值最大(为 1.493)。态密度与差分电荷密度表明, Mg 掺杂 ZnO 带隙变大的原因是导带中 Zn-4s 态向着高能端移动。同时, Mg 的掺入使 ZnO 材料的压电性能得到提升, 其压电系数由本征的  $1.30272 \text{ C/m}^2$  提升至  $1.35588 \text{ C/m}^2$ 。其晶格常数四方因子  $c/a$  变小是导致其压电系数增大的原因。

#### 参考文献:

- [1] 叶志镇, 吕建国, 张银珠, 等. 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2009.
- [2] 丁瑞钦. 制备高质量 ZnO 光电薄膜的关键技术[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(12): 46-49.
- [3] 吕建国, 陈汉鸿, 叶志镇. ZnO 薄膜的研究与开发应用进展[J]. 压电与声光, 2002, 24(6): 463-467.  
LYU Jianguo, WANG Lei, YE Zhizhen. Development and application for ZnO thin films[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2002, 24(6): 463-467.
- [4] MA Zhanhong, REN Fengzhang, MING Xiaoli, et al. Cu-doped ZnO electronic structure and optical properties studied by first-principles calculations and experiments[J]. Materials, 2019, 12(1): 196-208.
- [5] LI Lin, YANG Haiying, YANG Ping. Lutetium-doped ZnO to improve photovoltaic performance: A first-principles study[J]. ACS Appl Electron Mater, 2022, 4(12): 6253-6260.
- [6] 沈益斌, 周勋, 徐明, 等. 过渡金属掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质[J]. 物理学报, 2007, 56(6): 3440-3445.
- [7] YANG Ping, ZHAO Yanfang, YANG Haiying. Investigation on optoelectronic performances of Al, N codoped ZnO: First-principles method[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2446-2452.
- [8] HE Jingfang, ZHENG Shukai, ZHOU Pengli, et al. First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co[J]. Acta Phys Sin, 2014, 63(4): 046301.
- [9] JIN Xilian, LOU Shiyun, KONG Deguo, et al. Investigation on the broadening of band gap of wurtzite ZnO by Mg-doping [J]. Acta Phys Sin, 2006, 55(9): 4809-4814.
- [10] GOPAL P, SPALDIN N A. Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO and CdO[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(4): 538-542.
- [11] NIN Haibo, CHEN Guangde, ZHU Youzhang, et al. Influence of oxygen vacancies on the spontaneous polarisation and piezoelectricity of ZnO: A first-principles study[J]. International Journal of Nanomanufacturing, 2019, 15(4): 369-380.
- [12] CHEN Yiju, SANJAYA B, LIU Chuanpu, et al. Enhancement of the piezoelectric coefficient in hexagonal  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  films at lower Mg compositions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728(25): 1248-1253.
- [13] CHEN Hsinhung, SANJAYA B, LIU Chuanpu, et al. Microstructure and piezoelectric properties of hexagonal  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$  films at lower Mg compositions[J]. Thin Solid Films, 2019, 690(30): 137459.
- [14] MOMIDA H, OGUCHI T. Effects of lattice parameters on piezoelectric constants in wurtzite materials: A theoretical study using first-principles and statistical-learning methods[J]. Applied Physics Express, 2018, 11(4): 041201.