

doi: 10.3788/gzxb20134202.0156

ZnO/GaN 核壳异质结电子结构和光学特性第一性原理研究

吴木生, 袁文, 刘刚, 王燕, 叶志清

(江西师范大学 物理与通信电子学院, 南昌 330022)

摘 要: 采用密度泛函理论框架下的第一性原理方法计算了 ZnO/GaN 核壳异质结的电子结构和光学特性. 计算结果表明: $[10\bar{1}0]$ 和 $[11\bar{2}0]$ 晶面的异质结在带隙边缘价带顶和导带底的电子态密度各自主要由氮原子和锌原子贡献. 以 $[10\bar{1}0]$ 晶面为侧面的异质结结构的介电函数虚部 (ϵ_2) 的曲线具有相似的特征, 都是价带的氮原子到导带锌原子的跃迁, 但峰位依赖于核层数和壳层数的不同而有所偏移. 相对地, 以 $[11\bar{2}0]$ 晶面为侧面的结构, 其 ϵ_2 的曲线与 $[10\bar{1}0]$ 晶面的情况有着很大的差别, 其出现了一个由镓原子与氮原子之间的跃迁形成的峰. 因此, 可以通过控制异质结的晶面来实现对其光学特性的调控. 这种新型异质结将在发光器件、光电太阳能电池、生物探测等方面具有一定的应用价值.

关键词: 异质结; 电子结构; 光学性质; 第一性原理

中图分类号: O472+.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)02-0156-5

First-principles Study on Electronic and Optical Properties of ZnO/GaN-Core/Shell Heterostructures

WU Mu-sheng, YUAN Wen, LIU Gang, WANG Yan, YE Zhi-qing

(College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract: The electronic and optical properties of ZnO/GaN-core/shell heterostructures are studied by using the first-principles method based on density functional theory. The results show that the top of valence bands and the bottom of conduction bands for the $[10\bar{1}0]$ and $[11\bar{2}0]$ crystal plane of heterostructures are mainly contributed by the nitrogen and zinc atoms, respectively. The heterostructures with $[10\bar{1}0]$ lateral facets have the similar imaginary parts of dielectric functions (ϵ_2) curves, which are all electronic transitions between the states from nitrogen at valence bands and the states from zinc at conduction bands. However, the peaks of the ϵ_2 curves shift slightly depending on the thickness of the core and shell. In contrast, the ϵ_2 curve for the heterostructures with $[11\bar{2}0]$ lateral facets is significantly different from the cases with $[10\bar{1}0]$ lateral facets. There is a new peak related to the transition between the states from gallium and the states from nitrogen. Therefore, the optical properties of the ZnO/GaN-core/shell heterostructures can be tuned by controlling the lateral facets of the heterostructures. The current work is available for the applications in light emitting device, photoelectric solar cell, and biological detection.

Key words: Heterostructure; Electronic structure; Optical Properties; The first-principles

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 11264016)、江西省教育厅科技项目 (Nos. GJJ12172, GJJ12202)、江西省青年科学基金 (No. 2011ZBAB215036) 和江西省光电子与通信重点实验室 (江西师范大学) 资助

第一作者: 吴木生 (1979-), 男, 讲师, 硕士, 主要研究方向为材料物理. Email: wumusheng@jxnu.edu.cn

收稿日期: 2012-09-29; 录用日期: 2012-11-20

0 引言

异质结是半导体电子及光电器件中最常见的一种结构,如应用在光探测上的异质结双极晶体管(Heterojunction Bipolar Transistor, HBT)、p-i-n 光电二极管的单片集成光接收器^[1]. 近年来,随着纳米技术的不断发展,异质结越来越广泛地应用于纳米器件,如集成纳米器件^[2]、新型场效应管^[3]、光电太阳能电池^[4]、光开关^[5]、LED^[6]等.

GaN 在室温下具有高达 3.44 eV^[7] 的直接带隙,在短波长光学器件上有着广泛的应用;ZnO 具有高达 60 meV^[8] 的受激电子束缚能,成为蓝光二极管的热门材料. 此外,GaN 和 ZnO 的晶格常量非常接近, a 轴方向的晶格失配仅有 1.9%, c 轴方向则只有 0.4%^[8]. 因此,由 ZnO 和 GaN 构成的 ZnO/GaN 异质结结构在材料发光方面备受人们的关注. 目前,通过多种实验方法制备出了 ZnO/GaN 异质结薄膜材料,如 Kobayashi 等利用 PLD 技术在室温下 ZnO 衬底上成功生长了高质量的 GaN 薄膜^[9], Du 等使用红磷作为掺杂源利用 MOCVD 制备了 n-GaN、Al₂O₃ 基 p 型 ZnO 薄膜,并成功制造了 p-ZnO: p/n-GaN 异质结二极管^[10]. 除了薄膜异质结材料,实验上也已成功制备出了 GaN/ZnO 异质结纳米棒^[11]、纳米线^[12]、纳米管^[13] 等同轴核壳纳米结构.

尽管实验上 ZnO/GaN 的核壳异质结的制备研究发展较快,但对其理论研究的报道还是比较少见,特别是光学特性的理论研究还未见报道. 由于 ZnO/GaN 异质结结构主要应用在材料发光及其相关器件方面,对于其光学性质的研究是非常重要的,这将直接影响它的性能. 因此,本文采用基于第一性原理的密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算,对 ZnO/GaN 核壳异质结的电子结构和光学性质进行了计算和分析,讨论了不同 ZnO 核层、GaN 壳层及界面对其光学性质的影响,为 ZnO/GaN 核壳异质结的实验制备和应用提供理论依据.

1 计算方法与理论模型

1.1 计算方法

本文利用基于第一性原理的 DFT 进行计算. 采用 SIESTA 软件包^[14],在局域梯度近似(Local Density Approximation, LDA)下,使用 Perdew-Zunger(PZ)交换关联势^[15],并且应用 DZ 基组. 在结构优化过程中,位移的收敛标准为 0.01 nm,力的收敛标准为 0.4 eV/nm, k 点网格数为 $1 \times 1 \times 11$.

1.2 构建模型

根据 Goldberger 等人^[13] 采用的 ZnO/GaN 核

壳纳米线的制备方法,首先生长六方的 ZnO 纳米线,然后再同轴外延生长单晶的 GaN 层,他们得到的 ZnO/GaN 核壳结构中都是以 ZnO 为核,GaN 作为其壳层. 因此,本文涉及的异质结结构也采用相同的构型. 模型的构造采用两步方法. 第一步是分别构造具有相同侧面的 ZnO 纳米线和 GaN 纳米管(纳米管的构造方法参照文献[16]),第二步是将 ZnO 纳米线嵌入 GaN 纳米管,形成 ZnO/GaN 核壳异质结. 由于 GaN 和 ZnO 均为六方纤锌矿结构,而且晶格常量非常接近,因此晶格失配比较小. 但考虑到 GaN 和 ZnO 沿着 $\langle 0001 \rangle$ 方向的晶格常量不同,为了采用最小周期,本文将 GaN 和 ZnO $\langle 0001 \rangle$ 方向的晶格常量设定为相同的值 $c = 0.5301$ nm. 为了分析 ZnO 核层和 GaN 壳层的厚度,以及晶面对异质结的电子结构和光学性质的影响,本文构造了四种不同的 ZnO/GaN 核壳异质结,其中三种以 $[10\bar{1}0]$ 晶面为侧面,分别记为 H-1、H-2 和 H-3,另外一种以 $[11\bar{2}0]$ 晶面为侧面,记为 H-4,结构如图 1 所示. H-1 结构为一层 GaN 中插入两层 ZnO,模型共包含 108 个原子,即 Zn 和 O 原子各 24 个、Ga 和 N 原子各 30 个. 在 H-1 结构的基础上,分别增加一层 GaN 原子、ZnO 原子,便形成 H-2 和 H-3 结构. H-2 结构为两层 GaN 中插入两层 ZnO,模型共包含 192 个原子,即 Zn 和 O 原子各 24 个、Ga 和 N 原子各 72 个;H-3 结构为一层 GaN 中插入三层 ZnO,模型共包含 192 个原子,即 Zn 和 O 原子各 54 个、Ga 和 N 原子各 42 个. H-4 结构为最小的以 $[10\bar{1}0]$ 晶面

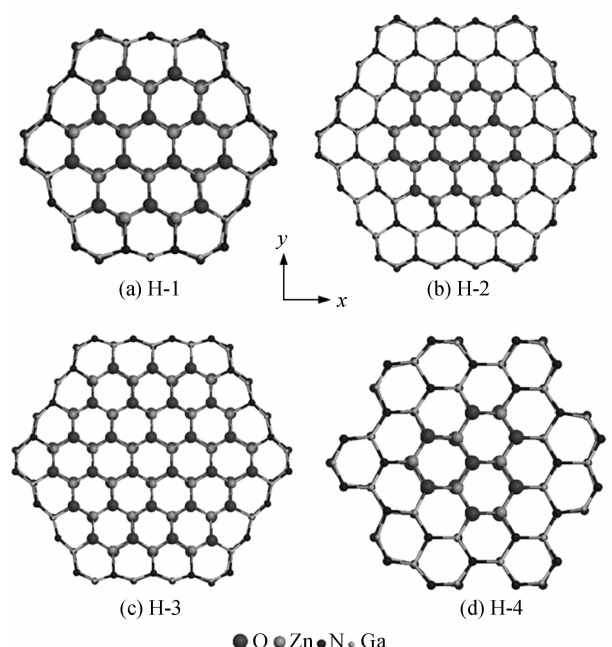


图 1 ZnO/GaN 六角结构异质结的顶视图
Fig. 1 The structural top models of ZnO/GaN heterostructure with hexagonal

为侧面的核壳异质结,共包含 122 个原子,即 Zn 和 O 原子各 13 个、Ga 和 N 原子各 48 个.然后将构造出来的四种 ZnO/GaN 核壳异质结进行完全弛豫,弛豫后的结构 GaN 壳层整体略微有点向内收缩,而 ZnO 核层整体则向外有些轻微膨胀,界面上的 Ga-O 键和 N-Zn 键整体有所变短.

2 结果与讨论

2.1 电子结构

图 2 是 GaN/ZnO 核壳异质结结构的总电子态密度(TDOS)和各原子的局域电子态密度(Local Density Of States,LDOS).本文重点分析了带隙边

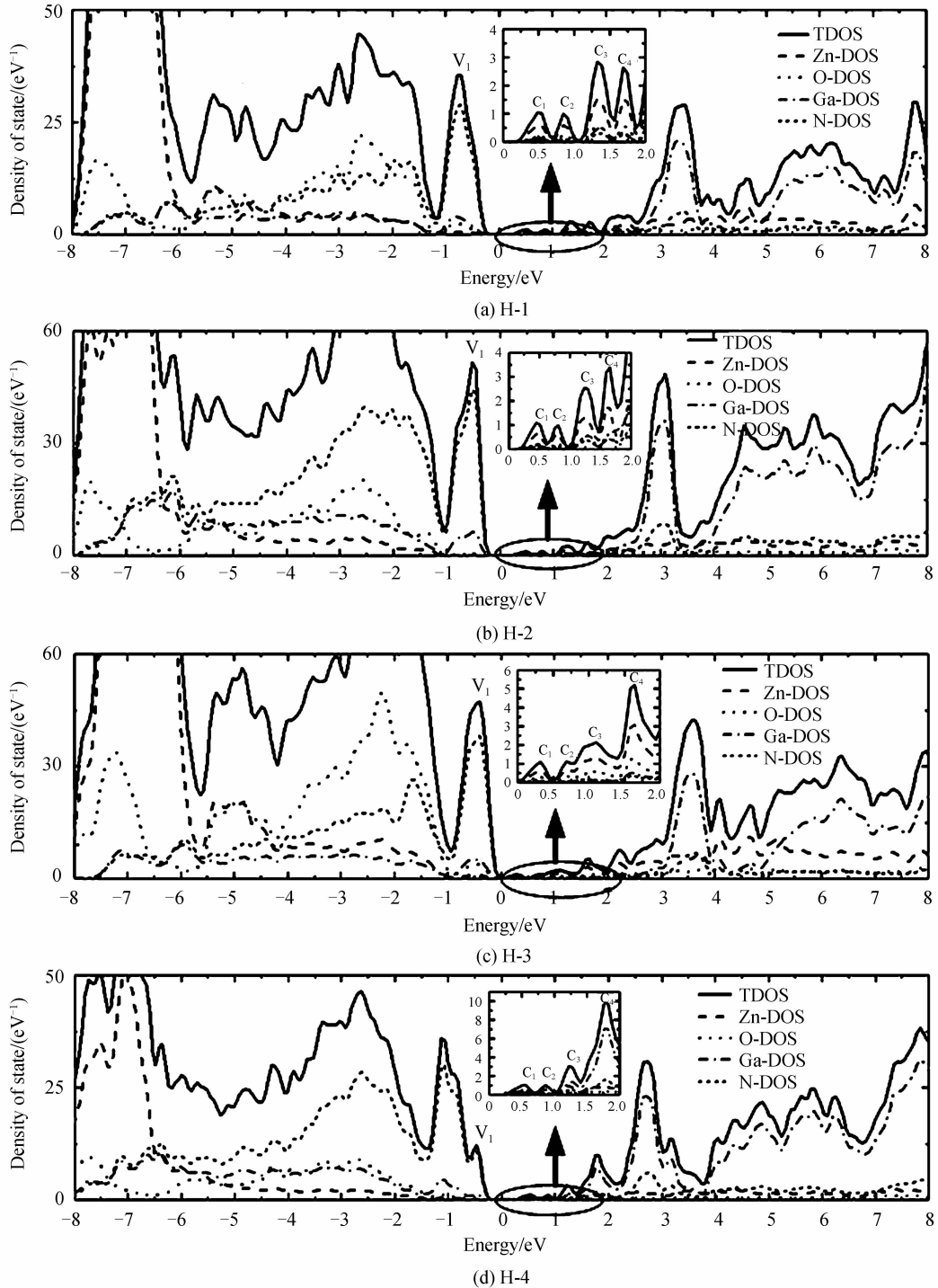


图 2 ZnO/GaN 异质结晶体的总电子态密度和局域电子态密度

Fig. 2 The calculated total and local density of states for ZnO/GaN heterostructure

缘价带顶和导带底附近区域的电子态密度.图 2(a)~(d)分别是 H-1、H-2、H-3 和 H-4 结构的电子态密度.

图2(a)~(d)分别在带隙边界价带顶上一0.57 eV、-0.41 eV、-0.40 eV 和 0.49 eV 附近均有一个态密度峰 V_1 ;在带隙边界导带底近均出现 C_1 、 C_2 、

C_3 和 C_4 四个明显的态密度峰, H-1 结构四个峰值分别位于 0.52 eV、0.87 eV、1.35 eV 和 1.71 eV, H-2 结构四个峰值分别位于 0.45 eV、0.81 eV、1.21 eV 和 1.55 eV, H-3 结构四个峰值分别位于 0.37 eV、0.78 eV、1.30 eV 和 1.74 eV, H-4 结构四个峰值分别位于 0.56 eV、0.89 eV、1.22 eV 和 1.71 eV. 从图可知, GaN/ZnO 四种异质结的 V_1 峰主要是 N 原子的态密度峰占主导作用; $[10\bar{1}0]$ 导带底附近的峰值则是 Zn 原子的态密度峰占主导地位, 而 $[11\bar{2}0]$ 导带底附近的 C_1 、 C_2 峰的峰值主要贡献仍然是 Zn 原子, 但从 C_3 峰开始 Ga 原子的贡献在逐步增强, 特别在 C_4 峰上 Ga 原子占了很强的主导作用, 这与文献[12]相符.

2.2 光学性质

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映出固体能带结构及其他各种光谱信息. 材料的光学性质主要由它的介电函数的虚部 ϵ_2 决定, 而介电函数的虚部 ϵ_2 又与它的电子结构性质密切相关. 由于四种 GaN/ZnO 核壳结构异质结表现出略微不同的电子结构性质, 因此本文在研究了它的电子结构性质之后, 通过计算介电函数的虚部研究它的光学性质. 根据微扰理论, 介电函数的虚部可通过式(1)求得^[17].

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2 \omega^2} \sum_{l,n} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} d^3 k |P_{nl}|^2 \delta[E_l(k) - E_n(k) - \hbar\omega] \quad (1)$$

式中 m 、 e 分别为电子质量和电子电荷; 求和 $\sum_{l,n}$ 遍及所有导带(l)和价带(n); P_{nl} 表示 l 和 n 之间的动量矩阵元, 它可以表示为

$$P_{nl} = \frac{m}{\hbar} \langle nk | \nabla_k H(k) | lk \rangle \quad (2)$$

式中 $H(k)$ 为哈密顿矩阵, $\langle nk |$ 、 $|lk \rangle$ 是 k 空间波函数.

图 3 给出了四种 ZnO/GaN 异质结的介电函数的虚部随入射光子能量变化的曲线. 图 3(a)~(d) 分别对应 H-1、H-2、H-3 和 H-4 结构的曲线. 由图可知, 以 $[10\bar{1}0]$ 晶面为侧面的 ϵ_2 均出现了 4 个介电峰 P_1 、 P_2 、 P_3 和 P_4 ; H-1 结构的四个介电峰分别位于 0.78 eV、1.21 eV、1.86 eV 和 2.07 eV, H-2 结构的四个介电峰分别位于 0.79 eV、1.10 eV、1.58 eV 和 1.94 eV, H-3 结构的四个介电峰分别位于 0.78 eV、1.47 eV、1.97 eV 和 2.16 eV; 它们的峰具有相似性. 但是, $[10\bar{1}0]$ 晶面为侧面的 ϵ_2 , 除 P_1 峰几乎没移动外, 其它三个峰都有不同程度的移动: H-2 结构相对 H-1 结构而言, 三个峰都有些轻微的

左移, 而 H-3 结构的三个峰则略微的右移. 这说明在同一晶面内, 随着壳层和核层的不同, 峰的位置会略微朝着不同的方向移动. 以 $[11\bar{2}0]$ 晶面为侧面的 ϵ_2 则位于 1.45 eV 和 2.16 eV 上只出现了 P_1 和 P_2 两个峰. 这些介电峰可从态密度图结合电子跃迁进行解释. $[10\bar{1}0]$ 晶面上出现的四个峰分别对应 V_1 峰到 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 峰的带间直接跃迁. 由此可知, 实际上就是价带上的 N 原子到导带上的 Zn 原子之间的跃迁, 从而实现了异质结特性. $[11\bar{2}0]$ 晶面上的两个峰则分别对应 V_1 到 C_2 (即 Zn 原子与 N 原子之间) 和 V_1 到 C_4 (即 Ga 原子与 N 原子之间) 的跃迁. 这说明 $[10\bar{1}0]$ 和 $[11\bar{2}0]$ 两种晶面的 ZnO/GaN 异质结, 其光学性质有着极大的区别, 因此, 可以利用晶面来控制材料的光学性质.

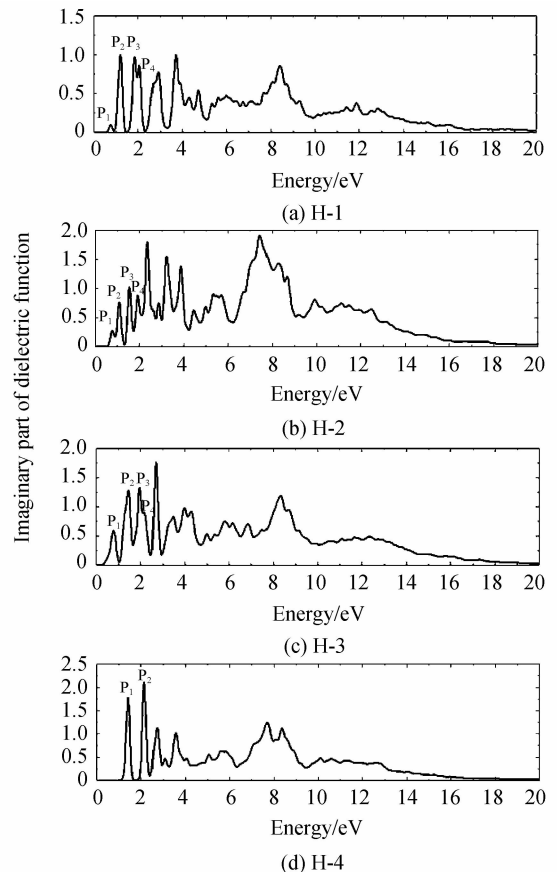


图 3 ZnO/GaN 异质结结构的介电函数虚部曲线
Fig. 3 The calculated imaginary parts of the dielectric functions of ZnO/GaN heterostructure

3 结论

本文通过第一性原理计算了 ZnO/GaN 核壳异质结结构的电子态密度和介电函数的虚部. 结果显示 $[10\bar{1}0]$ 和 $[11\bar{2}0]$ 晶面在带隙边缘价带顶的态密度主要由 N 原子贡献, 而导带底附近的态密度 Zn 原子占主导. $[10\bar{1}0]$ 晶面的光学性质具有相似性,

都是价带的 N 原子到导带 Zn 原子的跃迁,只是随着核层和壳层的不同,峰的位置略微有所移动.[11 $\bar{2}0$]晶面的光学性质与[10 $\bar{1}0$]有着较大的差别,由此,可以利用晶面来调控材料的光学性质.

参考文献

- [1] RIEH J S, KLOTZKIN D, QASAIMEH O, *et al.* Monolithically integrated SiGe-Si PIN-HBT front-end photoreceivers[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1998, **10**(3): 415-417.
- [2] HUANG Y, DUAN X F, CUI Y, *et al.* Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks [J]. *Science*, 2001, **294**(5545): 1313-1317.
- [3] XIANG J, LU W, HU Y. J, *et al.* Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors [J]. *Nature*, 2006, **441**(7092): 489-493.
- [4] LEE M R, ECKERT R D, FORBERICH K, *et al.* Solar power wires based on organic photovoltaic materials [J]. *Science*, 2009, **324**(5924): 232-235.
- [5] HUANG X T, JIANG X Q, YIN R, *et al.* Characteristics of GaAs Heterostructure BOA type optical switches [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(2): 157-161.
黄旭涛,江晓清,尹锐,等. GaAs 异质结材料 BOA 光开关特性分析[J]. 光子学报, 2001, **30**(2): 157-161.
- [6] DONG J J, ZHANG X W, YIN Z G, *et al.* Ultraviolet electroluminescence from ordered ZnO nanorod array /p-GaN light emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**(17): 171109(1-4).
- [7] YIN L W, LI M S, YOSHIO B, *et al.* Tailoring the optical properties of epitaxially grown biaxial ZnO/Ge, and coaxial ZnO/Ge/ZnO and Ge/ZnO/Ge heterostructures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**(2): 270-276.
- [8] LIU J W, KOBAYASHI A, TOYODA S, *et al.* Band offsets of polar and nonpolar GaN/ZnO heterostructures determined by synchrotron radiation photoemission spectroscopy [J]. *Physical Status Solidi B*, 2011, **248**(4): 56- 959.
- [9] KOBAYASHI A, FUJIOKA H, OHTA J, *et al.* Room temperature layer by layer growth of GaN on atomically flat ZnO[J]. *Japan Journal of Applied Physics*, 2004, **43**(2): 53-55.
- [10] DU G T, ZHAO W, WU G G, *et al.* Electrically pumped lasing from p-ZnO/n-GaN heterojunction diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(5): 053503(1-4).
- [11] AN S J, PARK W, YI G C. Heteroepitaxial fabrication and structural characterizations of ultrafine GaN/ZnO coaxial nanorod heterostructures [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(18): 3612-3614.
- [12] WANG Z H, FAN Y C, ZHAO M W. Natural charge spatial separation and quantum confinement of ZnO/ GaN-core/shell nanowires[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(12): 123707(1-6).
- [13] GOLDBERGER J, HE R, ZHANG Y, *et al.* Single-crystal gallium nitride nanotubes[J]. *Nature*, 2003, **422**(6933): 599 -602.
- [14] SANCHEZ P D, ORDEJON P, ARTACHO E, *et al.* Density Functional method for very large systems with LCAO basis sets[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1997, **65**(5): 453-461.
- [15] PERDEW J P, ZUNGER A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Physical Review B*, 1981, **23**(10): 5048-5079.
- [16] XU B, PAN B C. Size-dependent electronic and optical properties of GaN nanotubes studied using LDA calculation [J]. *Physical Review B*, 2006, **74**(24): 245402 (1-4).
- [17] EHRENREICH H, PHILIPS H R. Optical properties of Ag and Cu[J]. *Physical Review*, 1962, **128**(4): 1622-1629.