

p 型 ZnO 纳米线及其表面 H 钝化的理论分析

韩世洋 孙慧卿 肖永能 许 轶

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广东 广州 510631)

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理超软赝势方法的 DMol3 软件,对 ZnO 纳米线表面在非 H 钝化和 H 钝化两种情况,及 N 原子掺入位置不同的情况进行了理论计算,并系统地分析了其结构参数、掺杂形成能及电子结构。研究表明,这两种表面的情况下,ZnO 纳米线在生长方向 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 面的晶格参数发生了较大变化,同时,H 的钝化使 Zn—O 键键长增加,并导致掺杂时 N 原子更加容易在表面富集。此外,在这两种表面的情况下,掺杂的 N 原子越靠近表面,其固溶度越高,导电性越强,越容易形成良好的 p 型 ZnO 纳米线。

关键词 光电子学;ZnO 纳米线;第一性原理;H 表面钝化;p 型掺杂

中图分类号 O649; O471 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.s100119

Theoretical Analysis on p-Type ZnO Nanowires and Surfaces Passivated by Hydrogen

Han Shiyang Sun Huiqing Xiao Yongneng Xu Yi

(Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China)

Abstract By using DMol3 software of first-principle pseudo-potential approach based on the density functional theory, theoretical calculation is done on ZnO nanowires at the condition that N atoms are incorporated at different positions and surfaces passivated and not passivated by H. Structural parameter, doping formation energy and electrical structure are analyzed systematically. The result shows that lattice parameter of ZnO nanowires in the growth orientation of $[0\ 0\ 0\ 1]$ plane changes under the conditions of these two kinds of surfaces. Passivation of H leads to an increase in the bond length of Zn—O and makes it easier for N atoms to gather at the surface when doping. Besides, under the condition of two kinds of surfaces, solid solubility will be higher, electro-conductibility will be stronger and p-typed ZnO nanowires will be formed more easily when doped N atoms are nearer to the surface.

Key words optoelectronics; ZnO nanowires; first-principles; surface passivation by H; p-type doping

OCIS codes 130.5990; 160.4236; 160.6000; 040.5150

1 引 言

ZnO 是一种新型的具有很大发展潜力的 II—VI 族直接带隙宽禁带(室温下为 3.37 eV)半导体材料^[1]。具有低介电常数、大光电耦合率、高化学稳定性以及优良的压电、光电特性,使其在传感器、光电探测器和紫外半导体激光器等光电子学领域有广泛的应用前景^[2]。在 ZnO 的各种材料中,一维 ZnO 纳米线最近引起了人们的广泛关注。材料的几何尺寸达纳米尺度(1~100 nm)时,会呈现出特殊的小

尺寸效应、量子限域效应、量子隧穿效应和库伦阻塞效应等^[3]。特别是具有大的长径比和高的比表面积的纳米材料,更具有独特的电、光特性。

要实现 ZnO 在光电子学领域的广泛应用,存在 p 型 ZnO 掺杂较难实现的问题。这是由于 ZnO 中存在较多本征施主缺陷,对受主掺杂元素会产生高度的自补偿作用,并且一般受主的杂质固溶度比较低。在所有的受主掺杂中,由于 N 与 O 的离子半径最接近,N 较容易替位 O 实现掺杂,所以 N 是目前

收稿日期: 2011-03-03; **收到修改稿日期**: 2011-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(60877069)和广东省科技攻关计划(2008B010200041)资助课题。

作者简介: 韩世洋(1986—),男,硕士研究生,主要从事光电子材料方面的研究。E-mail: hansyscnu@163.com

导师简介: 孙慧卿(1963—),女,副研究员,主要从事光电子材料方面的研究。E-mail: sunhq@scnu.edu.cn

(通信联系人)。

广泛采用的作为 p 型 ZnO 的掺杂物^[4~7]。本文利用第一性原理超软赝势方法,计算、分析了 N 掺杂 ZnO 纳米线在非 H 钝化和 H 钝化表面这两种情况下的性质。

2 计算模型与方法

理想的 ZnO 晶体结构为六方纤锌矿结构,属于 P63/mc 空间群,对称性为 C6v-4,晶格常数 $a=b=0.3249$ nm, $c=0.5206$ nm, $c/a=1.602$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。根据这些数据,建立了 ZnO 空表面纳米线模型,之后用 H 原子钝化表面未饱和的悬挂键,构成 H 钝化的 ZnO 纳米线。完成的模型如图 1 所示。

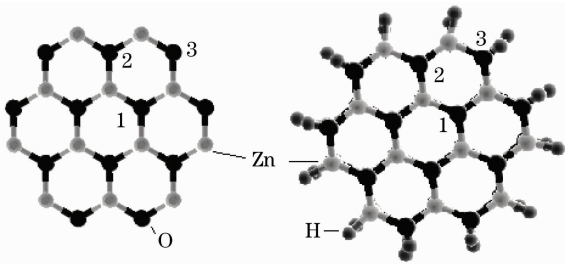


图 1 理论模型。(a)未被 H 钝化纳米线;
(b) H 钝化纳米线

Fig.1 Theoretical model. (a) Nanowires without H passivation; (b) nanowires with H passivation

所用的计算工具为 Materials Studio 软件中的 DMol3 软件包。DMol3 是量子化学第一性原理计算程序,可以在理论上精确地对不同的化合物进行计算。在计算过程中,采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 方法^[8],选取半芯近似法(DSPP),同时每个原子上的作用力要小于 0.5 eV/nm 以确保收敛。参数设置中,采用二硝基苯酚(DNP)基组作为展开基组,在布里渊区采用 $(1 \times 1 \times 8)$ Monkhorst-Pack^[9]法采样,计算结果基本符合实验值。

3 计算结果及讨论

3.1 纳米线结构参数变化

在对两种 ZnO 纳米线进行几何结构优化后,得到表面未被 H 钝化的 ZnO 纳米线的参数为 $a=0.3271$ nm, $b=0.3396$ nm, $c=0.5205$ nm;表面钝化的 ZnO 纳米线的参数为 $a=0.3290$ nm, $b=0.3293$ nm, $c=0.5205$ nm。与理论值相比, a, b 值偏差较大, c 值基本一致。这应与纳米线在生长方向 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 面不同程度的弛豫^[10]有关。而且未被 H 钝化的 ZnO 纳米线结构发生了明显变形, a 与 b

值相差很大,这主要是由于表面 Zn, O 原子出现悬挂键,根据总能量最低原理, Zn, O 原子会趋于形成 sp^2 轨道杂化,导致 O 原子向体外移动。ZnO 体相中在生长方向 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 面上的键长为 0.1973 nm, 由于在这一表面上存在饱和键和不饱和键,因此在未被 H 钝化的 ZnO 纳米线中存在两种键长:成键原子中含有不饱和键和成键原子均被饱和,其键长分别为 0.1907 nm 和 0.2010 nm。同样,在 H 钝化的 ZnO 纳米线中也存在两种键长:成键原子两端悬挂键被 H 钝化和成键原子不含悬挂键,其键长分别为 0.2194 nm 和 0.2011 nm。由此可得,成键原子被 H 钝化能够增加键长,而内层原子相对于表面原子基本不变,更接近体相。

3.2 不同位置掺杂的形成能的计算

掺杂的形成能定义为 N 原子取代 ZnO 纳米线中 O 原子后所需要的能量。其大小反映了掺杂物 N 在 ZnO 材料中形成的难易程度,形成能越大的掺杂越难以形成。形成能的表达式^[11]为

$$E_f = (E_{\text{doping}} - E_{\text{pure}}) - (E_N - E_O),$$

式中 E_{pure} , E_{doping} 分别为掺杂前后体系的总能量, E_N , E_O 分别为 N 原子与被取代的 O 原子的化学势。根据此表达式分别计算 H 钝化前后 3 个不同位置纳米线中 N 掺杂的形成能。

如表 1 所示,形成能最小的位置在两种纳米线中虽然并不一样,分别是位置 2(未被 H 钝化)和位置 3(H 钝化后),但是这两个位置均在表面上。由此可以看出,掺杂剂容易在纳米线的表层原子中富集,这应该是 ZnO 纳米线区别于体相晶体的一个重要的标志。产生这一现象的原因可能是掺杂的 N 原子位于表面时,表面效应减弱了 N-Zn 键引起的晶格张力,同时,在未被 H 钝化情况下,掺杂 N 原子于位置 3 处, N 原子产生高的表面能,所以形成能高于其它位置。此外,未被 H 钝化的纳米线不同位置形成能相差不大,而 H 钝化后位置 3 的形成能明显低于其它位置,加强了 N 原子在 3 位置的富集程度。

表 1 不同位置下的 ZnO 纳米线的形成能

Table 1 Formation energy of ZnO nanowires at different positions

Site (before H passivation)	E_f /eV	Site (after H passivation)	E_f /eV
1	4.0549	1	12.0278
2	3.8899	2	12.0349
3	4.3393	3	3.6909

3.3 ZnO 纳米线的电子结构

分别对非 H 钝化和 H 钝化后的 ZnO 纳米线及其不同的掺杂位置进行了详细的计算, 计算结果和以往的 GGA 计算结果基本一致。虽然 GGA 方法存在禁带能量计算值比实验值偏低的问题, 但是这并不影响对其电子结构理论的分析。

比较不掺 N 的 ZnO 纳米线在 H 钝化和非 H 钝

化两种情况下的态密度(DOS)图。从图 2(a)中可以看出 H 钝化后的态密度图出现了几个分裂的尖锐的峰。分析图 2(b)可知, 其中出现在能量 -18.0 eV 和 -6.5 eV 左右的峰是由于 H 与 Zn 成键造成的; 能量在 -4.5 eV 和 -0.5 eV 左右的峰是由于 H 和 O 成键造成的。

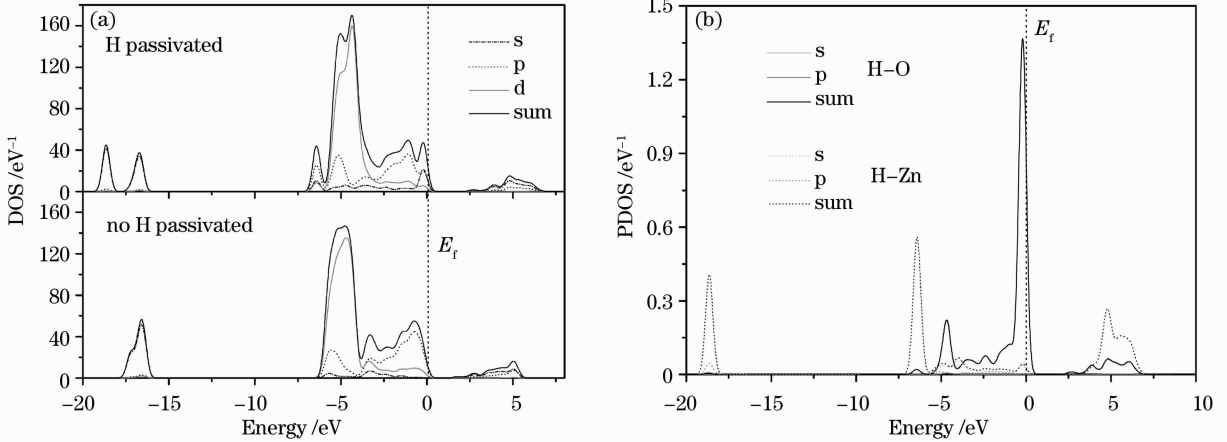


图 2 (a) H 钝化前后纳米线的态密度; (b) 分别与 O 和 Zn 成键的 H 原子分波态密度图

Fig. 2 (a) DOS of nanowires before and after H passivation; (b) PDOS of H atoms bonded with O and Zn respectively

从图 3(a)可以看出, 掺 N 位置由 1~3 变化时, 禁带宽度下降, 费米能级处态密度值增加, 说明 N 掺杂越靠近表面越容易形成良好的 p 型 ZnO。由图 3(b)可以看出是由于 N 的 2p 态密度整体向高能级移动所致。并且 N 掺杂 3 位置的图中, 费米能级正好处于 2p 态密度峰值, 值最大, 根据费米能级杂质的分波态密度的值增大导电性也增大的结论^[12], 掺位置 3 处的 ZnO 纳米线的导电性明显高于其它位置。而且从位置 1 到 3, 费米能级附近的峰值变宽, 受主能级局域化程度减弱, 说明受主与受主之间

的排斥作用力减弱, 这会相对提高 N 原子的固溶度。

在 H 钝化的情况下, 从图 4(a)可以看出 N 掺杂位置 1, 2, 3 的禁带宽度及态密度等趋势和非 H 钝化时基本一样, 只是掺位置 3 处时, 在费米能级附近态密度发生了变化。其原因是图 4(b)中 N 的 2p 分波态密度在费米能级附近的峰值明显下降, 且沿低能级展开, 而这一现象的产生应是 N-H 键形成了 sp 轨道杂化所致。这个结论也符合前面计算中 N 掺杂位置 3 处形成能最低的结果。

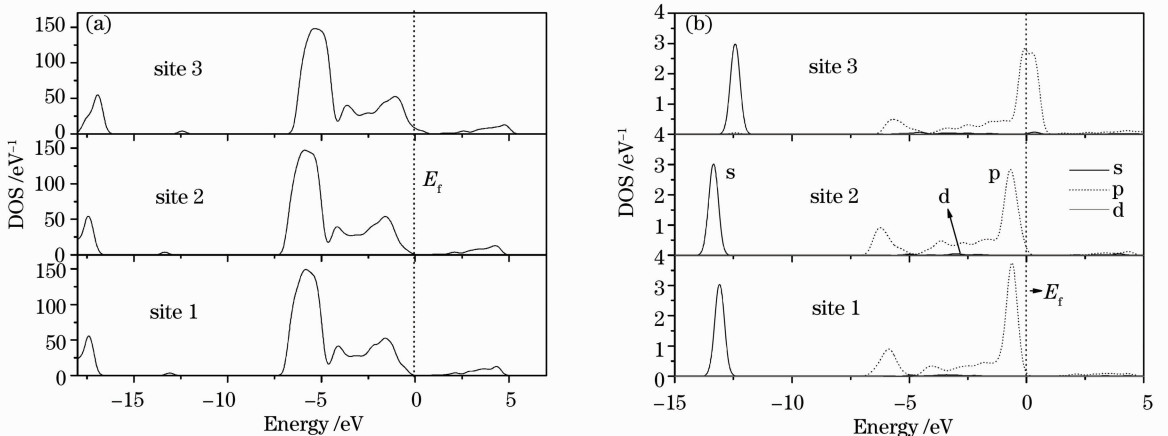


图 3 非 H 钝化 N 掺杂于不同位置的 ZnO 纳米线。(a) 态密度; (b) N 的分波态密度

Fig. 3 ZnO nanowires without H passivation and with N atoms incorporated in different sites. (a) DOS; (b) PDOS

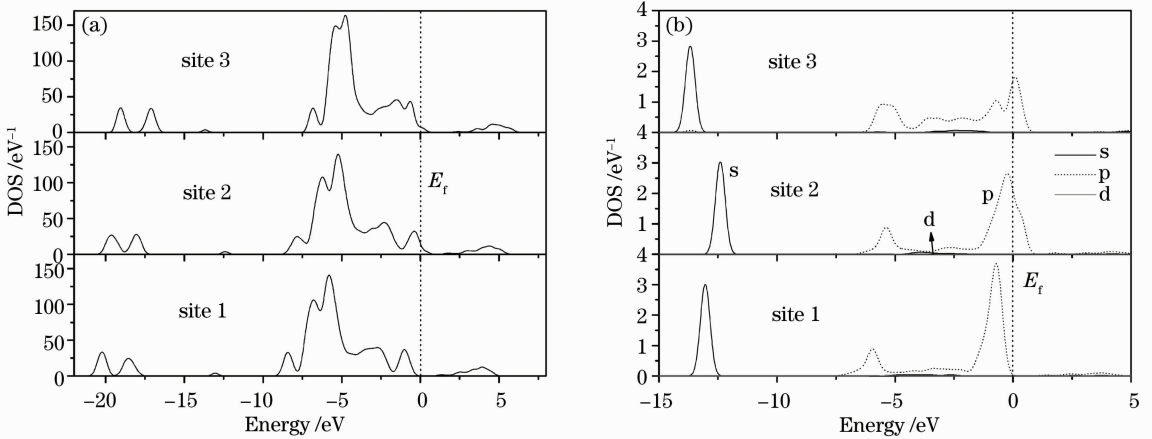


图 4 H 钝化 N 掺杂于不同位置的 ZnO 纳米线、(a) 态密度；(b) N 的分波态密度

Fig. 4 ZnO nanowires with H passivation and with N atoms incorporated in different sites. (a) DOS; (b) PDOS of N

4 结 论

H 钝化和非 H 钝化两种情况下 N 掺杂不同位置的参数、形成能和电子结构的计算结果表明,在 H 钝化时,Zn—O 键键长在方向 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 面上增加,掺杂的 N 原子更加容易在表面富集,且与 H 成键后降低了分波态密度的能量;在非 H 钝化时,N 掺杂于位置 3 处,固溶度增加,且相对易形成导电性好的 p 型 ZnO 纳米线。

参 考 文 献

- 1 Fu Guangsheng, Sun Wei, Lü Xueqin. Photoluminescence of ZnO films naturally doped and codoped with N and Al[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(4): 499~551
傅广生,孙伟,吕雪芹. 自然掺杂及 N—Al 共掺杂 ZnO 薄膜的发光特性[J]. *中国激光*, 2006, **33**(4): 499~551
- 2 Chen Kun, Fan Guanghan, Zhang Yong. First-principle calculation of nitrogen-doped p-type ZnO[J]. *Acta Phys. Chim.*, 2008, **24**(1): 61~66
陈琨,范广涵,章勇. N 掺杂 p 型 ZnO 的第一性原理计算[J]. *物理化学学报*, 2008, **24**(1): 61~66
- 3 Chen Weizhong, Wang Shuxia, He Yelu. Research progress in ZnO nanowires and field emission properties[J]. *Mater Rev.*, 2009, **23**(10): 20~27
陈伟中,王属霞,贺叶露. ZnO 纳米线的制备及场发射特性的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, **23**(10): 20~27
- 4 J. M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang. p-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions[J].

Appl. Phys. Lett., 2004, **85**(18): 4070~4072

- 5 J. P. Zhang, L. D. Zhang, L. Q. Zhu. Characterization of ZnO :N films prepared by annealing sputtered zinc oxynitride films at different temperatures [J]. *Appl. Phys.*, 2007, **102**(11): 114903
- 6 Yoshitaka Nakano, Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki. Electrical characterization of p-type N-doped ZnO films prepared by thermal oxidation of sputtered Zn_3N_2 films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(17): 172103
- 7 Li Jingbo, Wei Suhuai. Design of shallow acceptors in ZnO: First-principles band-structure calculations[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(8): 081201
- 8 P. John, Perdew, Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(23): 13244~13249
- 9 H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5188~5192
- 10 Xiong Zhihua. First-principles investigation on characteristics of doped-ZnO[D]. Nanchang: Nanchang University, 2008. 87~101
熊志华. ZnO 掺杂改性的第一性原理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008. 87~101
- 11 Yang Min. First-principles study on field emission of C-doped capped single-walled BNNT[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(10): 7151~7155
杨敏. 碳掺杂闭口硼氮纳米管场发射第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2009, **58**(10): 7151~7155
- 12 Yo J. I. Mai, Akio Watanabe. Comparison of electronic structures of doped ZnO by various impurity elements calculated by a first-principle pseudopotential method [J]. *J. Materials Science*, 2004, **15**(11): 743~749