

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.02.025

# 单层和双层氧化锌纳米管的稳定性和电子性质

谢建明, 陈红霞, 庄国策

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

**摘要:** 运用第一性原理方法研究了单层和双层 ZnO 纳米管的结构稳定性和电子性质. 结果表明, 单层管的稳定性随着纳米管直径的增大而增大, 而双层管的稳定性几乎与纳米管的直径和厚度无关, 并且双层管的稳定性比单层管高. 所有纳米管都显示了直接带隙半导体特性. 其中, 双层管的带隙比单层管的带隙大, 并且几乎与纳米管的直径和厚度无关. 由于量子尺寸效应, 纳米管的带隙比纤锌矿体材料的带隙大.

**关键词:** 纳米管; 稳定性; 电子性质; 密度泛函理论

**中图分类号:** O469      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2019)02-0329-04

## Stabilities and electronic properties of single-wall and double-wall ZnO nanotubes

XIE Jian-Ming, CHEN Hong-Xia, ZHUANG Guo-Ce

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224000, China)

**Abstract:** The structural stability and electronic properties of single-wall (SW) and double-wall (DW) ZnO nanotubes (NTs) are investigated by using the first-principle approaches. It shows that the stabilities of SW ZnO NTs increase as the size increases, while the stabilities of DW ZnO NTs are almost independent of the diameter and thickness. All the NTs show direct band gap semiconductor characteristics. The band gaps of DW NTs are larger than those of SW NTs and are almost independent of the diameter and thickness. The band gaps of ZnO NTs become larger than that of the corresponding bulk wurtzite ZnO due to quantum size effect.

**Keywords:** Nanotube; Stability; Electronic property; Density functional theory

## 1 引言

ZnO 是一种新型的直接宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 具有优良的物理和化学性质, 目前已在气敏传感器、显示器件、紫外半导体器件等方面显示出广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 一维 ZnO 纳米管材料除了具有半导体材料的优异性能外, 还具有优异的表面效应和量子尺寸效应. 实验上开展了大量 ZnO 纳米管的研究工作, Zhou 和 Zhang 等人利用微波加热制备方法合成了 ZnO 纳米管<sup>[4,5]</sup>. 孙等

人利用化学溶解法制备了 ZnO 纳米管<sup>[6]</sup>. 尹等人利用水热法制备了 ZnO 纳米管<sup>[7]</sup>. 研究表明他们制备的纳米管都是沿 *c* 轴方向择优生长的六方晶型纤锌矿结构, 纳米管厚度大约在几十个纳米到几百个纳米之间. 关于 ZnO 纳米管的理论研究工作相对较少. Liu 等人利用第一性原理方法研究了 (*n*, *n*) 扶手椅型单壁 ZnO 纳米管, 研究结果表明, 扶手椅型 ZnO 纳米管为直接宽带隙半导体材料, 禁带宽度大于 ZnO 体材料数值<sup>[8]</sup>. 由于实验上制备的 ZnO 纳米管绝大部分是沿 *c* 轴方向择优生长的并且有一定厚度的六方晶型纤锌矿结构, 而理

收稿日期: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (11247235, 11404279); 江苏省青蓝工程 (QLP)

作者简介: 谢建明, 男, 高级实验师, 主要从事纳米材料物性的研究. E-mail: dtxiejianming@sina.com

论上关于纤锌矿结构纳米管的研究却非常少,有必要对两种类型的纳米管的稳定性做进一步比较,为纳米管的实际应用提供理论指导。

本文首先比较了扶手椅型单壁纳米管和六方晶型纤锌矿结构纳米管的相对稳定性,发现扶手椅型纳米管的稳定性较差。接着重点研究了单层和双层六方晶型纤锌矿结构 ZnO 纳米管。研究发现,单层纳米管结构优化之后全部变为圆形截面,而双层纳米管依然是六边形截面。单层纳米管的稳定性随着尺寸的增大而增大;而双层管的稳定性几乎与纳米管的直径和厚度无关。所有纳米管都显示了直接带隙半导体特性。其中,双层管的带隙比单层管的带隙大,并且几乎与纳米管的直径和厚度无关。由于量子尺寸效应,纳米管的带隙比纤锌矿体材料的带隙大。

## 2 理论方法和计算方案

本文采用了 DMol 软件包中密度泛函理论框架下的广义梯度近似对各种纳米管的结构进行了优化<sup>[9,10]</sup>。结构优化收敛标准中,力的变化小于  $0.002 \text{ Ha}/\text{\AA}$ ,位置移动小于  $0.005 \text{ \AA}$  以及总能变化小于  $10^{-6} \text{ Ha}$ 。交换关联项选取了 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式<sup>[11]</sup>。本文还进一步通过调整超原胞的轴向长度,使纳米管总能达到最小。在结构优化的时候,K 点取样分别为  $1 \times 1 \times 4$ 。在计算纳米管的能带结构和态密度时,K 点取样为  $1 \times 1 \times 10$ 。

PBE/DND 的准确性在前面关于 ZnS 纳米材料和 ZnO 团簇的研究工作中已经得到检验<sup>[12-14]</sup>。因此,本文的计算方案对描述 ZnO 纳米管的结构稳定性和电子性质是可信的。

## 3 结果与讨论

首先对纤锌矿 ZnO 结构的体材料进行了结构优化。优化后的晶格常数为  $a = 3.31 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.34 \text{ \AA}$ ,与实验结果  $a = 3.26 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.22 \text{ \AA}$  相吻合<sup>[15]</sup>。在优化所得的晶格结构基础上,进一步计算了它的电子性质。结果表明纤锌矿 ZnO 是直接带隙半导体,带隙为  $1.02 \text{ eV}$ ,与前人的计算结果基本相吻合<sup>[16]</sup>,但是比实验值  $3.37 \text{ eV}$  要小很多。这是由于密度泛函理论在计算带隙上的不足所致<sup>[17]</sup>。

在体材料结构优化的基础上,我们选择了三种尺寸的单层纤锌矿结构纳米管和两种尺寸的双层纤锌矿结构纳米管作为研究对象。单

层纳米管的直径分别为  $0.96$ 、 $1.60$  和  $2.20 \text{ nm}$ ,记作 T21、T31 和 T41。双层纳米管的直径分别为  $1.66$  和  $2.33 \text{ nm}$ ,厚度分别为  $0.80$  和  $0.85 \text{ nm}$ 。所有纳米管都是直接从 ZnO 纤锌矿晶体结构的超原胞中直接切割得到。切割出的所有纳米管的截面都为六边形,方向  $c$  轴方向。与实验制备的 ZnO 纳米管一致<sup>[4-7]</sup>。为了使纳米管与它在垂直线轴方向的镜像之间的相互作用可以忽略,我们将超原胞在横向的长度取得足够大,从而让其成为一个一维体系。

为了比较不同类型的 ZnO 纳米管的相对稳定性,我们考虑了尺寸相似的  $(6,6)$  扶手椅型 ZnO 纳米管,它的直径约为  $0.9 \text{ nm}$ 。

图 1 给出了经过优化后的 ZnO 纳米管的结构图。单层纳米管结构优化之后,全部变为圆形截面;而双层纳米管,结构优化之后依然是六边形截面。表明对于单层 ZnO 纳米管,圆形截面的稳定性高;而对于双层 ZnO 纳米管,六边形截面的稳定性高。而对于 ZnS 纳米管,不管是单层还是双层管,结构优化后都是六边形截面更稳定<sup>[12]</sup>。

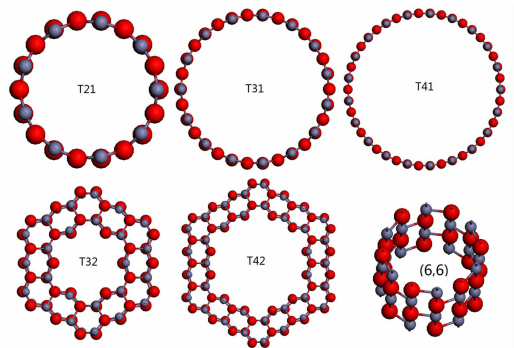


图 1 ZnO 纳米管的原子结构图:小球代表 Zn 原子,大球代表 O 原子

Fig. 1 The relaxed structures of ZnO NTs: small ball, Zn atom; big ball, O atom

为了比较不同纳米管的相对稳定性,我们计算了纳米管的结合能。定义为  $E_b = E_t/N - E_{Zn} - E_O$ ,其中  $E_t$  代表纳米管的总能量; $E_{Zn}$  和  $E_O$  代表孤立 Zn 原子和 O 原子的能量; $N$  为纳米管含有的 Zn(或 O)原子的数目。结合能越低,表明体系越稳定。

两种纤锌矿结构纳米管的结合能范围为  $-4.295 \sim -4.362 \text{ eV}$ ,而扶手椅型纳米管的结合能仅为  $-4.178 \text{ eV}$ 。表明这种纳米管的稳定性没有纤锌矿结构纳米管的高,ZnO 纳米管择优生长成沿  $c$  轴方向的六方晶型纤锌矿结构和实验结果

一致<sup>[4-7]</sup>.

图 2(a)画出了单层纳米管结合能随纳米管直径的变化关系. 从图上可以明显发现, 随着纳米管直径的增大, 结合能越来越低, 说明纳米管的稳定性随着尺寸的增大而增强. 图 2(b)和(c)分别画出了双层纳米管结合能随纳米管直径和厚度的变化关系. 从图上可以发现, 不同直径和厚度的双层纳米管的结合能几乎相同, 表明双层管的结合能和直径以及厚度几乎无关.

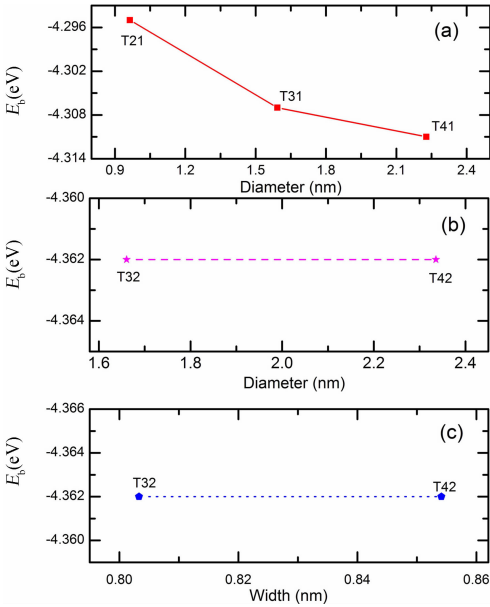


图 2 ZnO 纳米管的结合能随直径(a)、(b)和宽度(c)的变化

Fig. 2 The binding energies of ZnO NTs as a function of diameter (a), (b) and width (c)

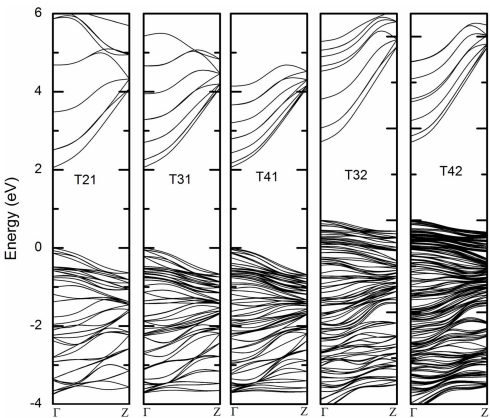


图 3 ZnO 纳米管的能带结构图

Fig. 3 Electronic band structures of ZnO NTs

本文同样进行了结构优化和能量计算. 在结构优化的基础上, 进一步研究了 ZnO 纳米管的电子性质. 图 3 画出了五种纳米管的能带结构. 所有

纳米管的导带底和价带顶都在布里渊区的 $\Gamma$ 点, 显示了直接带隙半导体特性. 比较能带图可以发现, 双层纳米管的带隙显著大于单层纳米管的带隙, 而三种不同直径的单层管能隙几乎相同, 并且两种不同直径的双层纳米管的带隙也几乎相同. 表明 ZnO 纳米管的带隙只与纳米管的层数有关, 与直径以及厚度无关.

图 4 画出了纳米管的带隙随纳米管直径的变化关系. 从图中可以看出, 不管是单层管还是双层管, 能隙都几乎相同, 但是比体材料都要大, 表现出明显的量子限制效应.

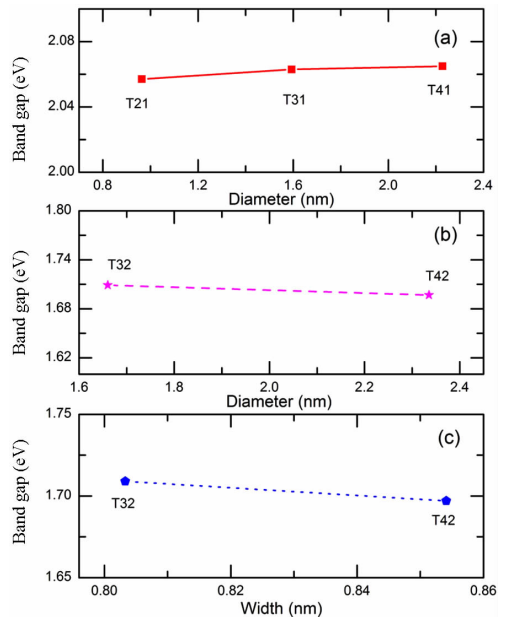
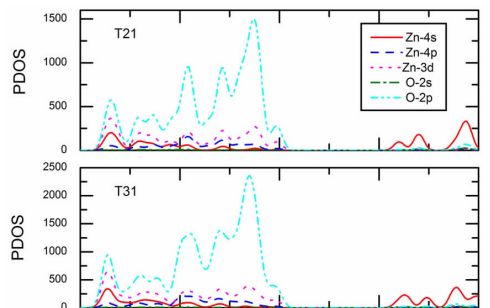


图 4 ZnO 纳米管的带隙随直径(a)、(b)和宽度(c)变化图

Fig. 4 The band gaps of ZnO NTs as a function of diameter (a), (b) and width (c)

为了进一步理解纳米管的电子性质, 本文计算了纳米管的分波态密度, 结果画在图 5 中. 从图中可以看出, 纳米管价带顶主要来源于 O-2p 和 Zn-3d 电子的贡献, 而导带底主要来源于 Zn-4s 电子的贡献, 其它电子的贡献要小得多.



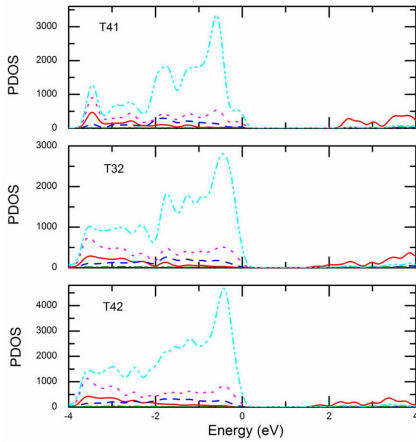


图 5 ZnO 纳米管的分波态密度图

Fig. 5 The partial densities of states of ZnO NTs

## 4 结 论

本文运用第一性原理密度泛函理论研究了不同尺寸的单层和双层的 ZnO 纳米管的结构稳定性和电子性质。研究发现,对于单层的管,随着尺寸的增大,纳米管结构稳定性增强,而双层管的稳定性几乎与直径和厚度无关。所有纳米管显示了直接带隙半导体特性。由于量子尺寸效应,纳米管的带隙比体材料的带隙大,并且双层管的带隙比单层的管大,几乎与纳米管的直径和厚度无关。纳米管的价带顶主要来源于 O-2p 和 Zn-3d 电子的贡献,而导带底主要来源于 Zn-4s 电子贡献。

### 参考文献:

[1] Ahn M W, Park K S, Heo J H, *et al.* Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 263103.  
 [2] Li C, Lei W, Zhang X B, *et al.* Fabrication and field emission properties of regular hexagonal flowerlike ZnO nanowhiskers [J]. *J Vac Sci Technol B*, 2007, 25: 590.  
 [3] Minami T, Ohtani Y, Miyata T, *et al.* Transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering with dc and rf powers applied

in combination [J]. *J Vac Sci Technol*, 2007, 25: 1172.  
 [4] Zhou J, Wang Z D, Wang L, *et al.* Synthesis of ZnO hexagonal tubes by a microwave heating methods [J]. *Superlatt Microstruct*, 2006, 39: 314.  
 [5] Zhang X H, Xie S Y, Jiang Z Y, *et al.* Rational design and fabrication of ZnO nanotubes from nanowire templates in a microwave plasma system [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10114.  
 [6] 孙丽晶, 孙正昊, 向鹏. 化学溶解法制备 ZnO 纳米管 [J]. *长春工业大学学报: 自然科学版*, 2012, 33: 473.  
 [7] 尹巧霞, 黄远明. ZnO 纳米管薄膜的制备及其光催化特性 [J]. *微纳电子技术*, 2016, 53: 124.  
 [8] 刘竹琴, 张富春, 张威武. ( $n, n$ ) 扶手椅型单臂 ZnO 纳米管的第一性原理 [J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 2014, 44: 739.  
 [9] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508.  
 [10] Delley B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach [J]. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756.  
 [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.  
 [12] 谢建明, 陈红霞, 刘卫卫, 胡小艳. Ni 掺杂 II-VI 族团簇的稳定性和磁性 [J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 228.  
 [13] Xie J M, Chen H X. Magnetic properties of single-wall ZnS nanotubes doped with Fe atoms [J]. *Chin J Comput Phys*, 2015, 32: 93.  
 [14] 陈红霞, 巢丽洁, 刘成林. V 掺杂 ZnO 团簇的结构和磁性 [J]. *原子与分子物理学报* 2018, 35: 73.  
 [15] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, *et al.* Local structure of condensed zinc oxide [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 185.  
 [16] 韩伟超, 张颂欧, 欧满琳, 等. Fe-S 共掺杂纤锌矿 ZnO 的第一性原理 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54: 011601.  
 [17] Godby R W, Schluter M, Sham L J. Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 10159.

### 引用本文格式:

中文: 谢建明, 陈红霞, 庄国策. 单层和双层氧化锌纳米管的稳定性和电子性质 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 329

英文: Xie J M, Chen H X, Zhuang G C. Stabilities and electronic properties of single-wall and double-wall ZnO nanotubes [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 329.