

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.06.019

# 氧化锌纳米线的稳定性和电子性质

童巧英, 谢建明, 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四种尺寸的 ZnO 纳米线的结构稳定性和电子性质. 结果表明, 纳米线的稳定性随着尺寸的增大而增大. 所有 ZnS 纳米线显示了直接带隙半导体特性. 由于量子尺寸效应, 纳米线的带隙比纤锌矿体材料的带隙大, 并且随着纳米线直径的增大而减小.

**关键词:** 纳米线; 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(2018)06-1251-04

## Stabilities and electronic properties of ZnO nanowires

TONG Qiao-Ying, XIE Jian-Ming, ZHUANG Guo-Ce

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

**Abstract:** The structural stabilities and electronic properties of four kinds of ZnO nanowires (NWs) are investigated by using the first-principle method. The results show that the stability of ZnO NWs increases with the increase of the size. The band gaps of ZnO NWs become larger than that of the corresponding bulk wurtzite ZnO due to the quantum size effect, which decrease with the increase of the size.

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

## 1 引言

ZnO 是一种重要的宽禁带半导体材料, 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<sup>[1-4]</sup>. 由于量子限制效应与表面效应, 低维半导体纳米结构呈现出许多新奇的物理和化学特性, 对这些新现象的深入研究可以丰富我们对低维纳米结构量子特性的认识. 从技术应用的角度的角度, 一维纳米材料由于其独特的物理、化学性质, 在新器件和新技术方面有广阔的应用前景<sup>[5-7]</sup>. 在设计和制造这类器件时, 结构的稳定性和完美性尤其重要. 基于纳米科技发展的现实需求, 人们需要了解这些有着广泛应用前景的一维结构的小尺度下的物理性能. 王欣等人<sup>[8]</sup>用第一性原理方法研究了 ZnO 纳米线的结构稳定性和

场发射特性, 发现纳米线的尺寸越大, 稳定性越高, 并且具有较小横截面积的纳米线场发射性能最佳. 但是由于计算条件的限制, 他们研究的纳米线的尺寸相对较小, 随着计算机计算性能的提升, 已经可以计算尺寸较大的一维体系的物性.

本文采用第一性原理方法系统研究了四种尺寸 ZnO 纳米线的结构稳定性和电子性质. 研究发现, 纳米线的稳定性随着尺寸的增大而增大. 所有 ZnS 纳米线显示了直接带隙半导体特性. 由于量子尺寸效应, 纳米线的带隙比纤锌矿体材料的带隙大, 并且随着纳米线直径的增大而减小.

## 2 理论方法与计算方案

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线的结构进行了

收稿日期: 2017-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(11247235, 11404279, 11547263, 61504118); 江苏省青蓝工程(QLP)

作者简介: 童巧英, 女, 博士, 讲师, 主要从事稀磁半导体材料的研究.

通讯作者: 谢建明. E-mail: dtxiejianming@sina.com

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>. 我们还进一步通过调整超原胞的轴向长度,使纳米线总能达到最小. 在结构优化的时候,K点取样分别为  $1 \times 1 \times 4$ . 在计算纳米线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团簇和纳米线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 纳米线的结构稳定性和电子性质是可信的.

### 3 结果与分析

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,选择了四种尺寸的 ZnO 纳米线作为研究对象. 纳米线的直径分别为  $0.37$ 、 $0.99$ 、 $1.64$  和  $2.30 \text{ nm}$ ,记作 W1、W2、W3 和 W4. 所有纳米线都是直接从 ZnO 纤锌矿晶体结构的超原胞中直接切割得到. 纳米线的截面图为六边形,方向为  $[0001]$ . 为了使纳米线与它在垂直轴方向的镜像之间的相互作用可以忽略,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.

图 1 给出了经过优化后的 ZnO 纳米线的结构图. 相比较于纤锌矿体材料结构,纳米线表面的 Zn 原子出现了向内的位置偏移,而 O 原子出现了向外的位置偏移. 说明纳米线表面的原子发生了结构弛豫. 这和王欣等人<sup>[8]</sup>对 ZnO 纳米线的研究结果一致. Chen 等人<sup>[18]</sup>在纤锌矿 ZnS 纳米线的研究中也得到了类似的结论.

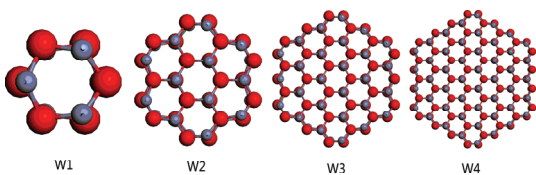


图 1 ZnO 纳米线的原子结构图. 小球代表 Zn 原子,大球代表 O 原子

Fig. 1 The relaxed structures of the ZnO NWs. Small ball: Zn atom; big ball: O atom

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

图 2(a)画出了结合能随纳米线直径的变化关系. 为了便于比较,也画出了体材料的结合能,用虚线表示. 从图上可以明显发现,随着纳米线尺寸的增大,结合能越来越低,说明纳米线的稳定性随着尺寸的增大而增强. 可以推测,当纳米线的尺度达到一定数值时,就会变成三维体材料,结合能必然趋于体材料的结合能.

图 2(b)画出了结合能随表面比的变化关系. 表面比定义为表面原子数除以总原子数. 计算结果表明,四种纳米线的表面比分别为  $1.00$ 、 $0.50$ 、 $0.35$  和  $0.25$ . 即纳米线的尺度越小,表面比越大. 特别是 W1 结构,纳米线中的原子全都是表面原子. 从图中可以看出,所有数据拟合合成一条直线,这表明 ZnO 纳米线的结构稳定性主要由表面效应决定,和 ZnS 纳米线的研究结果类似<sup>[18]</sup>.

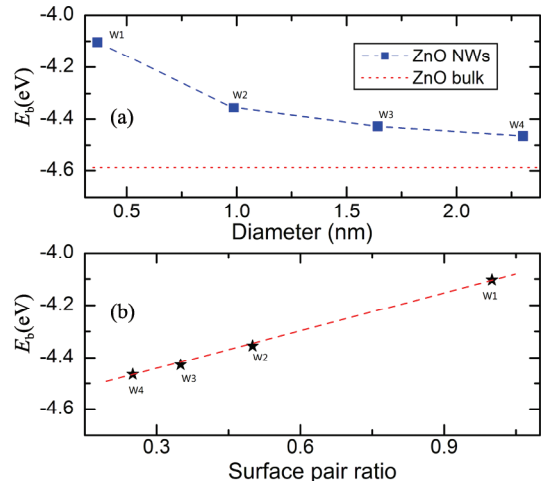


图 2 ZnO 纳米线的结合能随尺寸(a)和表面比(b)的变化

Fig. 2 The binding energy of ZnO NWs as a function of diameter (a) and surface pair ratio (b)

在结构优化的基础上,进一步研究了 ZnO 纳米线的电子性质. 图 3 画出了四种尺寸纳米线的能带结构. 比较能带图可以发现,随着纳米线尺寸的增大,所有纳米线的价带顶都没有发生变化,但是导带底却随着纳米线尺寸的增大逐渐下移. 表明纳米线的带隙将随纳米线尺寸增大而减小. 比较发现,所有纳米线的导带底和价带顶都在布里渊

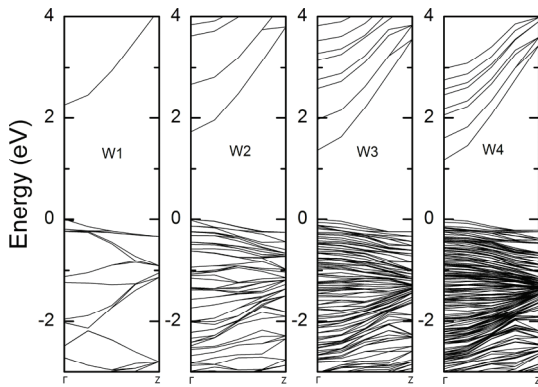


图 3 ZnO 纳米线的能带结构图

Fig. 3 Electronic band structures of ZnO NWs

区的 $\Gamma$ 点,显示了直接带隙半导体特性. 而 ZnS 纳米线在尺度较小时呈现出间接带隙半导体特性,其它尺寸的纳米线依然是直接带隙半导体<sup>[18]</sup>.

图 4 画出了纳米线的带隙随纳米线直径的变化关系. 为了便于比较,画出了体材料的带隙,用虚线表示. 从图中可以看出,纳米线的能隙随尺寸的增大而减小,但是比体材料都要大,表现出明显的量子限制效应.

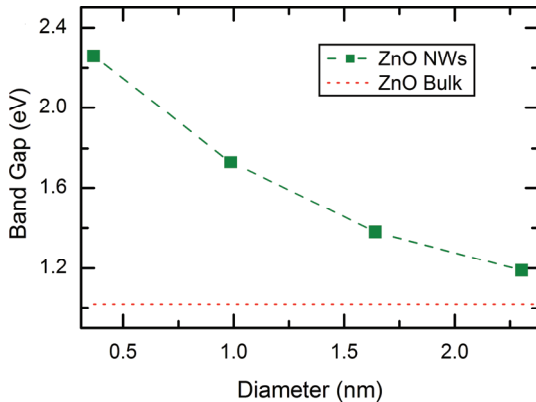


图 4 ZnO 纳米线的带隙随尺寸变化图

Fig. 4 The band gaps of ZnO NWs as a function of diameter

为了进一步理解纳米线的电子性质,计算了纳米线的分波态密度,结果画在图 5 中. 从图中可以看出,纳米线价带顶主要来源于 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.

## 4 结 论

本文运用第一性原理密度泛函理论研究了四种不同尺寸的 ZnO 纳米线的结构稳定性和电子性质. 研究发现,随着尺寸的增大,纳米线结构稳定性增强. 四种尺寸的 ZnO 纳米线全部显示了直接带隙半导体特性. 由于量子尺寸效应,纳米线的带

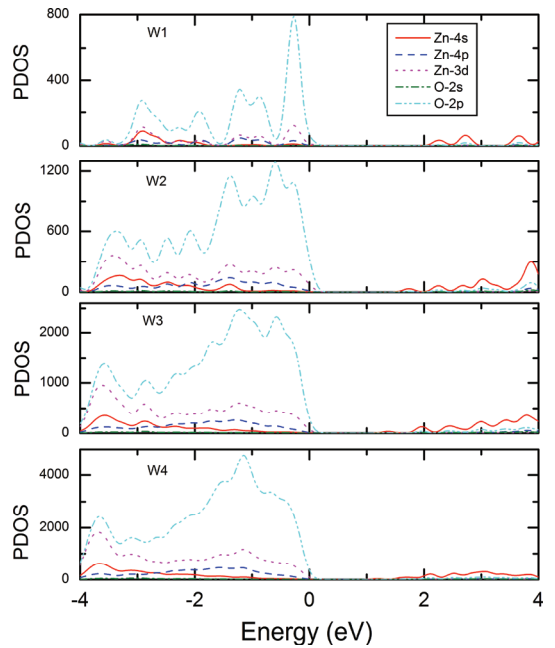


图 5 ZnO 纳米线的分波态密度图

Fig. 5 The partial densities of states of ZnO NWs

隙比体材料的带隙大,并且随着纳米线直径的增大而减小. 四种纳米线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 电子的贡献.

## 参考文献:

- [1] 王岩, 黄英, 岳震南. 氧化锌纳米线的掺杂及特性研究进展[J]. 磁性材料及器件, 2010, 41: 1.
- [2] Pearton S J, Nortond P, Ip K, *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. Prog Mater Sci, 2005, 50: 293.
- [3] Alivov Y I, Look D C, Ataev B M, *et al.* Fabrication of ZnO based metal-insulator-semiconductor diodes by ion implantation [J]. Solid State Electron, 2004, 48: 2343.
- [4] Yang H, Wang H, Chen G D, *et al.* Influence of the charge regulator strategy on state of charge and lifetime of VRLA battery in household photovoltaic systems [J]. Solar Energy, 2006, 80: 281.
- [5] Yang H, Wang H. The materials characteristic and the efficiency degradation of solar cells from solar grade silicon from a metallurgical process Route [J]. J Mater Sci, 2011, 46: 1044.
- [6] Yang H, Wang H, Chen G D, *et al.* A study of electrical uniformity for monolithic polycrystalline silicon solar cells [J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2002, 71: 407.
- [7] Meng F Y, China Y, Yamada A, *et al.* Growth of

- $Zn_{1-x}Mg_xO$  films with single wurtzite structure by MOCVD process and their application to Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub> solar cells [J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2007, 91: 1887.
- [8] 王欣, 王发展, 雷哲锋, 等. 氧化锌纳米线场发射第一性原理研究 [J]. *人工晶体学报*, 2014, 43: 173.
- [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] 童巧英, 陈红霞, 庄国策. Cr 掺杂 ZnO 纳米线电子性质和磁性质 [J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 947.
- [13] 陈红霞, 庄国策. Fe 掺杂 ZnSe 团簇结构和磁性性质 [J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 607.
- [14] 谢建明, 陈红霞. 钒掺杂硫化锌团簇稳定性和磁性性质研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33: 627.
- [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.
- [18] Chen H X, Shi D N, Qi J S, *et al.* The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires [J]. *Phys Lett A*, 2009, 373: 371.

#### 引用本文格式:

中文: 童巧英, 谢建明, 庄国策. 氧化锌纳米线的稳定性和电子性质 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1251.

英文: Tong Q Y, Xie J M, Zhuang G C. Stabilities and electronic properties of ZnO nanowires [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1251.