

ZnO 原子链的结构稳定性和电子性质的第一性原理研究*

汪志刚¹⁾²⁾ 张 杨²⁾ 文玉华^{2)†} 朱梓忠²⁾

1) (乐山师范学院物理与电子工程学院, 乐山 614004)

2) (厦门大学物理系, 厦门大学理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

(2009 年 7 月 3 日收到; 2009 年 9 月 10 日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法, 研究了 ZnO 原子链的结构稳定性和电子性质. 结果表明: ZnO 分子可以形成直线形结构、梯子形结构以及双梯子形结构等一维链式结构, 而之字形链状结构是不能稳定存在的. 计算结果也表明: 这些稳定存在的一维原子链结构均表现出间接带隙的特征, 而之字形结构的原子链却表现出了类似金属的能带特征.

关键词: 原子链, 结构稳定性, 电子结构, 第一性原理计算

PACC: 7320D, 7115A, 7115H, 7125R

1. 引 言

自从实验上成功制备出四个原子长的悬空在两个电极之间的 Au 原子链以来^[1,2], 对低维原子链物理性质的研究引起了科学界的广泛关注. 受到实验的启发, 目前已对多种金属原子链的结构稳定性进行了研究^[3-11]. 比如, Portal 等人采用第一性原理计算对 Au 原子链的结构稳定性进行了研究, 发现介于两个金电极之间的有限长 Au 原子链和无限长的 Au 原子链具有相同的稳定结构, 即显现出一种平面之字形的稳定结构(键角为 131°)^[3]. 随后, 他们又对 Au, Cu, Ca 和 K 的原子链进行了较为详细的计算, 发现 Au 除了有一个大键角($\alpha = 131^\circ$)的稳定结构外, Au 还有一个以键角约为 60° 之字形结构为最稳定的结构(这点与其他三种金属原子链类似)^[4]. 此外, Hakkinen 等人对有限长的 Au 原子链的研究发现二聚化结构也是稳定的^[5]. Sen 等人在对 Al 原子链的研究发现, Al 有一种梯子形的稳定结构(两条简单的线形原子链的并列组合), 其稳定性介于之字形和直线形结构之间, 由于价电子组态的不同, Al 原子链的成键特性与 Au 原子链有较大的不同^[6]. 近年来, 人们也开展了金属合金原子链

结构的从头计算研究. Geng 等人在对无限长的 AuZn 和 AuMg 合金原子链的研究中发现, 之字形结构比直线形结构的原子链要稳定^[7]. 在先前的工作中, 我们对 Ti, Ga, Nb 和 Ag 原子链的结构稳定性以及电子性质进行了研究, 均发现原子链以之字形的结构是最稳定的(相对于其他一维平面线性链结构而言)^[8-11].

目前虽然已有工作对单质金属、合金原子链的结构和物理性质展开了大量的研究, 但是对由金属和非金属元素形成的化合物原子链的结构与性质的研究却相当缺乏. 众所周知, ZnO 属于 II-VI 族宽禁带氧化物半导体, 它具有合适的禁带宽度(室温下的带隙能为 3.37 eV), 较高的激子束缚能, 优良的光、电和压电性质等优点, 是重要的半导体材料之一, 以纤锌矿结构为最稳态而存在于自然界中. ZnO 材料具有半导体和压电双重特性, 在太阳能电池、透明电极以及蓝紫外光发射器等器件具有广泛的应用前景. 在一维状态下, ZnO 纳米结构将呈现何种物理特性引起人们的极大兴趣. 已有研究表明: ZnO 纳米结构在受压下会发生结构相变. 对于较小尺寸的纳米线, 其六角结构要比纤锌矿结构更为稳定^[12]. 当一维 ZnO 纳米结构的半径小到一定程度时, 管状结构比实心的线状结构更为稳定^[13]. 但是,

* 国家自然科学基金(批准号: 10702056, 10774124)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yhwen@xmu.edu.cn

目前对于尺寸更小的一维 ZnO 原子链的结构稳定性及电子性质的研究却鲜有涉及. 本文将采用第一性原理计算来研究一维 ZnO 原子链的结构稳定性及相关的电子能带结构和电荷密度等性质.

2. 计算模型与方法

本文采用了基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理缀加平面波赝势方法,即使用了 VASP(Vienna *ab initio* simulation package)^[14,15] 程序包来模拟研究一维 ZnO 原子链的结构稳定性以及电子性质. 所计算的一维 ZnO 原子链包括:直线形结构(Linear)、平面之字形结构(Z)、梯子形结构(Ladder)和双梯子结构(D-L),所有原子链的轴向都沿着 z 方向,如图 1 所示. 计算采用广义梯度近似(GGA)^[16] 形式的 Perdew-Wang 91 势函数来描述交换关联作用. 平面波截断动能为 500 eV,系统总能量的收敛判据为 10^{-6} eV;布里渊区的积分采用 Gamma 特殊 k 网格点方法, k 网格点总数的选取是进行过优化的,即保证体系的能量误差在 1 meV/ZnO;优化后的结果为 $1 \times 1 \times 11$ 的 k 网格. 本文的计算采用了超原包和周期性边界条件. 由于 ZnO 原子链的轴向沿着 z 方向,

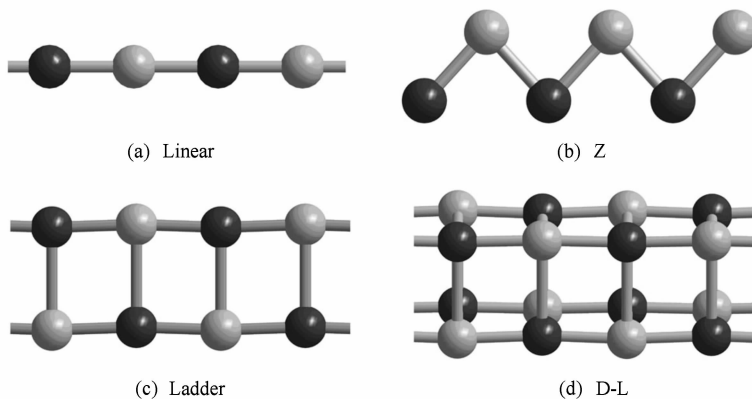


图 1 优化后一维 ZnO 原子链的结构图(深色球代表 Zn 原子,浅色球代表 O 原子)

的结构示意图,相应结构的结合能与有关参数结果列于图 2 和表 1 中. 由图 2 可以看出,在所计算的链式结构中,双梯子结构(D-L)具有最大的结合能(单位为 ZnO 分子),其结构最为稳定. 直线形结构(Linear)的结合能最小,是最不稳定的结构. 梯子形结构(Ladder)的结合能位居于直线链与双梯子链之间,是一个亚稳态结构. 对于平面之字形链状结构(Z)的计算,我们将其晶格常数由 2.0 \AA 逐渐增大到 3.47 \AA ,在这个范围内没有发现能量极小值;当

所以我们在 x, y 方向均采用了至少 10 \AA 以上的真空层,来消除相邻原子链之间的相互作用,以至于使得计算所得到的结果完全是由单个原子链表现出的性质. 在原子链的计算中,我们让各个结构中的所有原子都进行了充分的弛豫,即使得超原包内所有的原子在 x, y, z 方向上的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.005 eV/\AA .

3. 结果与讨论

在模拟 ZnO 原子链的性质之前,我们首先计算了具有纤锌矿结构的 ZnO 体材料的性质,计算使用了优化后的 $11 \times 11 \times 11$ 的 Gamma 特殊 k 网格点,其他参数的设置与原子链的计算参数相同(如上节所述). 计算得到的体结构的参数分别为: $a = 3.280 \text{ \AA}$, $c = 5.295 \text{ \AA}$, $u = 0.380$, 而相应的实验值为 $a = 3.258 \text{ \AA}$, $c = 5.220 \text{ \AA}$, $u = 0.382$ ^[17]. 这表明理论计算结果与实验值符合得很好,由此可见第一性原理计算方法的准确性还是很高的. 因此,它可以用来研究 ZnO 原子链的结构稳定性以及在各种结构下的电子性质.

图 1 是经过充分结构优化后的一维 ZnO 原子链

晶格常数 $L \geq 3.47 \text{ \AA}$ 时,之字形链的能量曲线与直线形的能量曲线基本上重合了. 这些说明之字形结构已经转变为直线形结构,并且也意味着之字形结构的原子链是不稳定的. ZnO 原子链的结果与金属原子链截然不同. 金属原子链以之字形结构最为稳定(相对于其他一维平面线形链结构). 这主要是由于 ZnO 原子链是以 Zn—O 之间的共价键(要求有很强的方向性)为主要特征键对,而金属原子链主要是以金属键结合. 由于之字形结构的 ZnO 原子链是

不稳定的,因此,我们在接下来的讨论中以键角为 84.6° (即晶格常数为 2.48 \AA ,接近图 2 中之字形能量曲线的拐点)的之字形链为例来研究其电子性质.

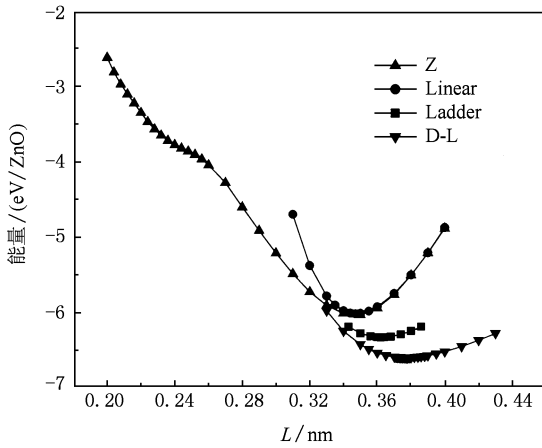


图 2 一维 ZnO 原子链的能量曲线图

从表 1 中的键长来看,所有一维原子链结构的轴向键长都要小于体材料的键长,而垂直于轴向的键长却大于体材料的键长.这表明在一维原子链中轴线方向情况下原子成键比体材料的成键要强,而垂直于轴向的成键却要比体材料的弱一些.直线形

表 1 优化后的一维 ZnO 原子链的结构参数、结合能及带隙 (L 为晶格常数, S_1 为沿着轴向的平均键长, S_2 为垂直于轴向的平均键长, E_b 为结合能, E_g 为带隙)

结构	$L/\text{\AA}$	$S_1/\text{\AA}$	$S_2/\text{\AA}$	$E_b/(eV/\text{ZnO})$	E_g/eV
Linear	3.47	1.74		6.02	2.68
Ladder	3.62	1.81	2.19	6.33	2.26
D-L	3.77	1.89	2.22	6.60	2.01
体结构	2.00(键长)			7.50	0.76

链的键长是最短的,其原子间的成键也是最强的,但是其结合能最小,结构在三种稳态结构中最不稳定的(见图 2).梯子形和双梯子结构的轴向键长均要小于其各自的垂直于轴向的键长,因而对于梯子形和双梯子结构来说轴向成键也是强于垂直轴线方向的成键.如果我们比较这两种梯子形链状结构就可以看出:双梯子结构的成键要更弱一些,不论是沿轴向和还是垂直于轴向的成键均弱于梯子形链,但是结合能却是三种稳态结构中最大的,结构是最稳定的.为何成键强反而结合能低呢?进一步的分析表明:结合能的大小不仅与成键的强弱有关,而且与成键的数目也有着直接的关系.从上面的分析可知:直线形链的成键是最强的.但是直线形链中平均在每一对 ZnO 分子上的成键数目却是

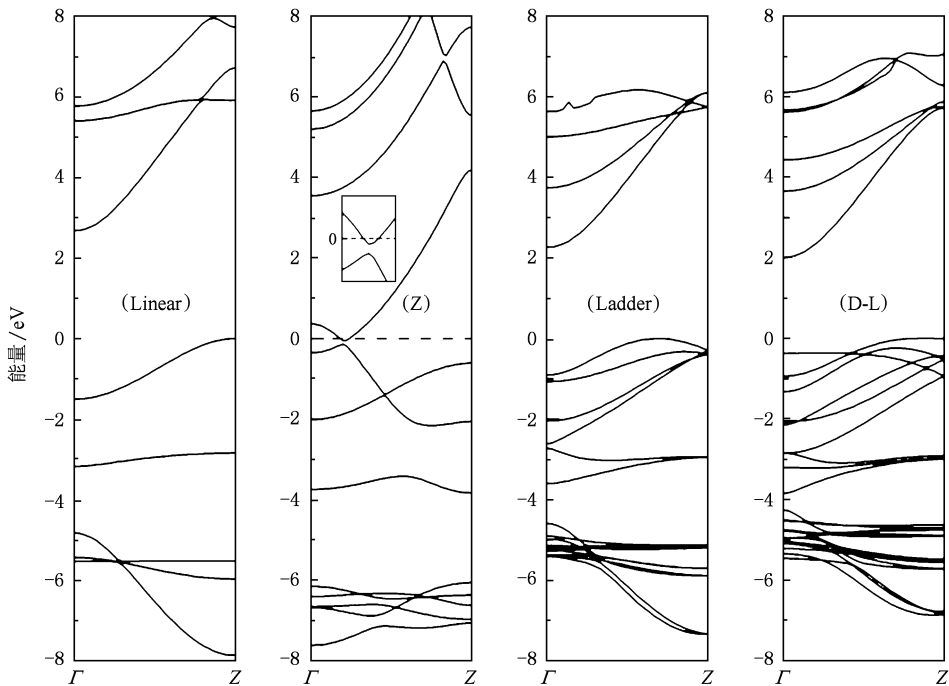


图 3 一维 ZnO 原子链的能带结构(半导体材料的价带顶和金属的费米能级都已平移到能量零点,之字形(Z)结构的嵌入图表明其具有金属的能带特性.由于之字形链不能稳定存在,因此我们以键角为 84.6° 的之字形链为例来研究其电子性质)

最小的,成键数目仅为 2,所以结合能最小.双梯子结构的成键虽比直线形链和梯子形链的要弱,但是成键数目是最大的,成键数目为 4,故结合能最大.梯子形链的成键数目为 3,因此其结构稳定性介于直线形链和双梯子形链之间.这些结果与 Nb 金属链的结果是相似的,即配位数越大,其结合能就越大^[10].

图 3 是我们所计算的四种原子链的能带结构图.由此图可知,直线形结构、梯子形结构和双梯子结构都表现出间接带隙半导体的性质,带隙大小依次为 2.68 eV, 2.26 eV 和 2.01 eV. 它们的带隙值均要大于计算所得到的 ZnO 体材料的带隙值^[18]. 在最近的研究中,我们也发现 ZnO 纳米线在受压情况下,会发生由直接带隙向间接带隙的转变^[19]. 这说明,当材料的特征尺度减小到纳米甚至原子尺度时,会展现出与体材料截然不同的物性. 相比之下,之字形链状结构则表现出一定的金属性,即有 2 个

能带穿过了费米能级. 这主要原因在于之字形结构中 Zn-Zn 距离的缩短,使得他们之间形成一定程度的金属键所导致的结果.

为了进一步分析 ZnO 原子链的成键情况,我们在图 4 中给出了 ZnO 原子链直线形结构、之字形结构、梯子形结构、双梯子结构以及体材料的电荷密度等高线图. 由图可见,这些一维结构的电荷密度图与其体材料时的电荷密度分布是类似的. 我们计算所得到的一维原子链结构的成键均具有明显的方向性,即表现出共价键的特性. 而之字形结构中除了 Zn-O 之间的共价键之外,Zn-Zn 之间在一定程度上形成了金属键,使得之字形结构具有了金属的导电性质. 从这些结构的电荷密度等高线图可以看到:直线形链状结构的 Zn-O 成键是最强的,而双梯子结构的成键最弱,梯子形结构的成键则间于二者之间. 但是这三种结构的成键均要强于体结构中的 Zn-O 成键. 这些结论可由图 4 中的电荷密度等高线

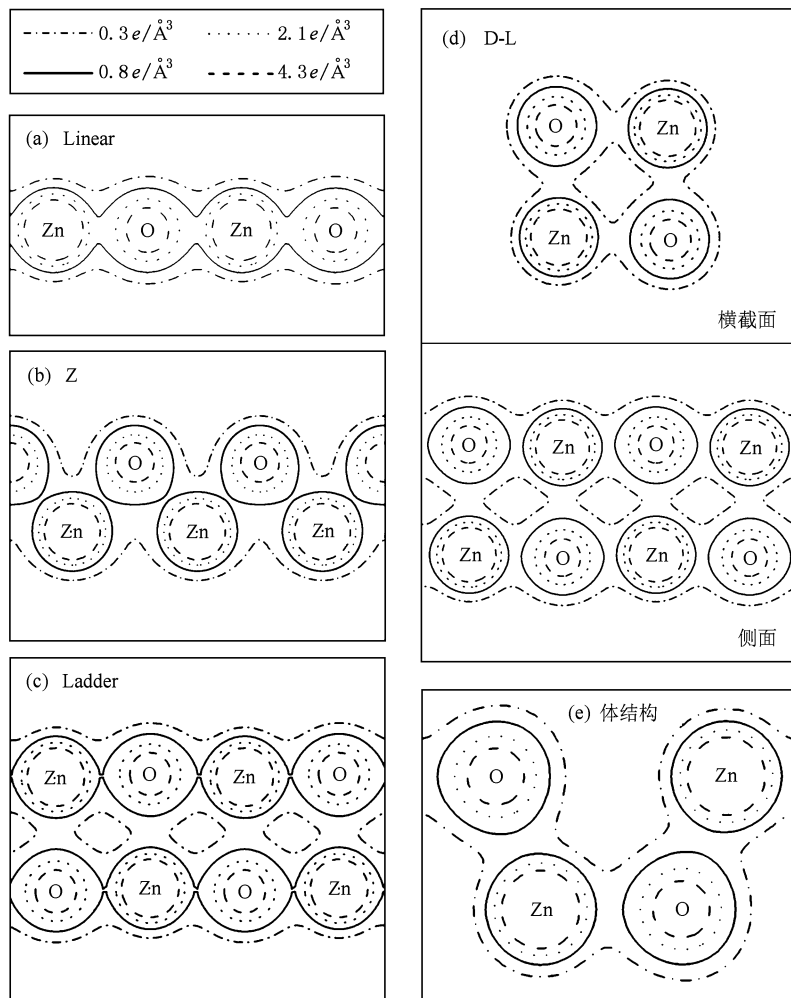


图 4 一维 ZnO 原子链的电荷密度图

和表 1 中原子键长的大小得知.

4. 结 论

本文使用基于密度泛函理论的平面波赝势法 VASP 程序包, 对由 ZnO 分子构成的四种一维原子链(即直线形结构、平面之字形结构、梯子形结构和双梯子结构)的结构稳定性与电子性质进行了计算研究. 结果表明: 直线形结构、梯子形结构和双梯子

链状结构是稳定的, 而之字形结构是不能稳定存在的. 原子链的结构稳定性与 Zn-O 之间的成键数目有着密切的关系, 成键数目越多, 结构越稳定. 所有稳定存在的一维原子链结构均表现出间接带隙的特征, 这一结果与 ZnO 体材料的直接带隙是截然不同的. 之字形结构的原子链却表现出了类似金属的性质, 这主要是由于最近邻的 Zn-Zn 原子间形成了一定程度的金属键所导致的.

-
- [1] Ohnishi H, Kondo Y and Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [2] Yanson A I, Bollinger G R, van den Brom H E, Agrait N, van Ruitenbeek J M 1998 *Nature* **395** 783
- [3] Portal D S, Atracho E, Junquera J, Ordejon P, Garcia A, Soler J M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3884
- [4] Portal D S, Atracho E, Junquera J, Garcia A, Soler J M 2001 *Surf. Sci.* **482** 1261
- [5] Hakkinen H, Barnett R N, Landman U 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8814
- [6] Sen P, Ciraci S, Buldum A, Batra I P 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195420
- [7] Geng W T, Kim K S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 233403
- [8] Li A Y, Li R Q, Zhu Z Z, Wen Y H 2005 *Physica E* **30** 138
- [9] Li A Y, Lin Q B, Wen Y H, Zhu Z Z 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 182
- [10] Shen H X, Cai N L, Wen Y H, Zhu Z Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5362 (in Chinese) [沈汉鑫、蔡娜丽、文玉华、朱梓忠 2005 物理学报 **54** 5362]
- [11] Li R Q, Pan C L, Wen Y H, Zhu Z Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2752 (in Chinese) [李仁全、潘春玲、文玉华、朱梓忠 2009 物理学报 **58** 2752]
- [12] Zhang L X, Huang H C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 023115
- [13] Shen X, Allen P B, Muckerman J T, Davenport J W, Zheng J C 2007 *Nano Lett.* **7** 2267
- [14] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [15] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [16] Perdew J, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [17] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, Polian A, Pascarelli S, Cicco A D, Itie J P, Baudelet F 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104101
- [18] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈 琨、范广涵、章 勇 2008 物理学报 **57** 1054]
- [19] Zhang Y, Wen Y H, Zheng J C, Zhu Z Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 113114

First-principles calculation of structural stability and electronic properties of ZnO atomic chains^{*}

Wang Zhi-Gang¹⁾²⁾ Zhang Yang²⁾ Wen Yu-Hua^{2)†} Zhu Zi-Zhong²⁾

1) (*College of Physics and Electronic Engineering, Leshan Teachers' College, Leshan 614004, China*)

2) (*Department of Physics and Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 3 July 2009; revised manuscript received 10 September 2009)

Abstract

First-principles plane wave pseudopotential method based on the density functional theory is used to study the structural stability and electronic properties of ZnO atomic chains. The results show that ZnO molecules can form atomic chains with linear, ladder and double ladder one-dimensional stable structures whereas the zigzag chain is unstable. Our calculations also show that the stable chains exhibit indirect band gap characteristics while the unstable zigzag chain exhibits that of metal-like band gap.

Keywords: atomic chain, structural stability, electronic structure, first-principles calculation

PACC: 7320D, 7115A, 7115H, 7125R

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10702056, 10774124) and Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University, China (NCETFJ).

[†] Corresponding author. E-mail: yhw@xmu.edu.cn