

分子团簇表面吸附敏化 ZnO 纳米线的第一性原理研究*

王乐 刘阳 徐国堂 李晓艳 董前民 黄杰 梁培†

(中国计量学院光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(2011年12月7日收到; 2011年12月31日收到修改稿)

ZnO 纳米线作为新型太阳能电池结构的重要组成部分之一, 其导电能力直接影响到太阳能电池的性能. 采用密度泛函理论平面波超软赝势方法, 计算并分析了 C_2H_6O (乙醇)、 C_6H_5FS (4-氟苯硫酚)、 C_7HF_7S (4-(三氟甲基 L)-2, 3, 5, 6-四氟硫代苯酚) 等小分子吸附的六边形结构 (0001) ZNWs (ZnO 纳米线) 的几何结构、吸附能和电子结构. 首先, 通过几何优化得到了不同基团吸附的 ZNWs 的稳定结构, 同时吸附能计算结果表明 C_7HF_7S 吸附的体系结构最为稳定, 且吸附呈现放热反应; 其次, 为研究表面敏化对导电性能的影响, 计算了不同小分子基团吸附下的能带结构和态密度, 并利用能带理论分析了表面吸附敏化对禁带宽度的调控机理, 结果分析表明小分子表面吸附敏化对 ZNWs 的电学性能有一定的影响, 其中 C_7HF_7S 和 C_6H_5FS 分子均发生了不同程度的电荷转移.

关键词: 密度泛函理论, 表面吸附敏化, 氧化锌纳米线, 太阳能电池结构

PACS: 31.15.es, 31.15.Ve, 61.72.-y

1 引言

ZnO 一维纳米结构具有极其优异的化学和物理性质, 因而得到了研究人员的广泛关注^[1,2]. 目前相关的理论研究主要集中在 ZnO 纳米线和纳米管掺杂^[3,4]、缺陷^[5]和表面钝化^[6]等方面, 主要目的是为了改变其电学、光学和场发射等性能; 在实验上, 研究者已制备出纳米量级的电学和光电器件^[7,8]、气体^[9]和生物化学传感器^[10]及场效应管^[11,12]. 此外, 作为新型太阳能电池中的核心部件, ZNWs 材料在太阳能电池方面有着重要的应用. 因此, 研究其电子结构对设计和改性新型的太阳能电池有着重要的意义^[13].

由于纳米材料比表面积大, 表面环境对纳米结构的电子性能有着重要的影响^[14], 表面行为对本征纳米结构有很大影响. 虽然 ZNWs 有诸多优点, 但由于 ZNWs 的宽禁带 (块体 ZnO 带隙大约为 3.37 eV), 使其能量利用效率低且器件工作速度受到严重影响, 因此如何对其电子结构进行修饰成

为研究核心. 一般的研究是通过对 ZNWs 进行掺杂或形成缺陷来减小带隙, 但是一方面, 由于纳米材料的表面能较大, 普通掺杂容易分布在表面, 进而会在使用的时候析出, 从而导致掺杂的失效. 因此, 作为能带调控方式中的一种重要手段, 掺杂技术在纳米材料尤其是纳米线中受到了一定的限制; 另一方面, 由于纳米材料具有大的比表面积, 使得有机小分子材料可以较好地吸附在纳米线表面, 一般会形成范德瓦耳斯作用力, 有些甚至形成了化学吸附. Briseno 等^[15]利用有机分子吸附在 ZnO 纳米线上制备了太阳能电池结构, 该电池可以在 AM 1.5、光照 100 mW/cm^2 的射条件下, 得到转化效率为 0.036%, 短路电流密度 $J_{sc} = 0.32 \text{ mA/cm}^2$, 开路电压 $V_{oc} = 0.4 \text{ V}$ 和填充因子 $FF = 0.28$ 的太阳能电池 [AM 是 air mass 的缩写, 即大气质量. 由于太阳入射到地球不同维度的天顶角 z (入射光线与地面法线的夹角) 不同, 也即光程不同, 因此相对的等效大气质量也不同. 由公式 $AM \approx 1/\cos z$ 可知, AM1.5 对应于天顶角 48.2° , 包括中国、欧洲、美

* 国家自然科学基金 (批准号: 61006051, 61177050)、浙江省重点工业项目 (批准号: 2009C11032)、浙江省自然科学基金重点项目 (批准号: Z1110222) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Y1100575, Y6100244) 资助的课题.

† E-mail: liangpei20002@gmail.com

国在内的大部分国家都处在这个中纬度区域,因此一般地表上的太阳光谱用都用 AM1.5 表示,能量取 1000 W/m^2 . 太阳能测试标准也是 AM1.5]. 此外, Wang 等 [16] 用交流电场组装的方法构筑了单根 CuO 纳米线器件,然后用带有苯环的巯基类化合物对纳米线表面修饰敏化,结果表明敏化后暗电流变小,势垒增大,但是光响应却显著增强. 因此,用分子吸附来降低带隙,调节纳米结构的电学性能成为一种可能.

本工作选取了实验中常见的几种小分子基团 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{FS}$, $\text{C}_7\text{HF}_7\text{S}$) 模拟极性分子的吸附行为,利用第一性原理的方法研究了这些小分子分别吸附在 ZNWs 表面的情况,通过计算和分析其吸附能和能带结构,以期达到了解小分子吸附对 ZNWs 的电子结构调控方式,进而为制备 ZNWs 纳米器件奠定基础.

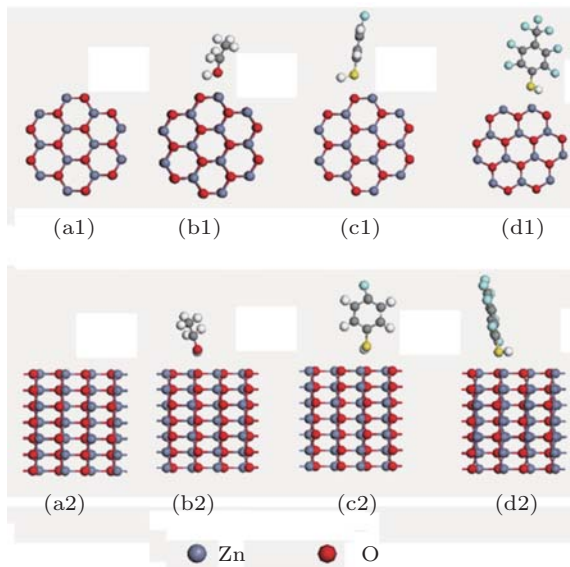


图 1 优化后的计算模型,其中 (a1)—(d1) 分别表示的是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{FS}$ 和 $\text{C}_7\text{HF}_7\text{S}$ 分子基团吸附在 ZNWs 表面的俯视图, (a2)—(d2) 表示这些体系对应的侧视图

2 模型和计算方法

为了研究小分子表面吸附对于 ZNWs 的敏化作用,本文先建立了晶格参数分别为 $a = b = 20, 25, 30, 35, 40 \text{ \AA}$, $c = 10.41 \text{ \AA}$ 的六边形结构 $\langle 0001 \rangle$ ZNWs 模型,用 VASP 软件包优化计算,计算结果显示总能量变化在 10^{-3} eV/cell 以内,表明能量已经收敛. 建立如图 1 所示的模型,将 ZNWs 原胞置于 $30 \times 30 \times 10.41 \text{ \AA}^3$ 的晶格,其中 ZNWs 原胞分别含有 48 个 Zn 和 48 个 O,然后分别

将 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{FS}$, $\text{C}_7\text{HF}_7\text{S}$ 中的 O, S, S 垂直吸附在 ZNWs 侧壁的 O 原子下方,该部分的建模主要是根据 Briseno 等 [15] 对于分子吸附在 ZNWs 表面的研究而得到的. 通过几何优化,得到其稳定结构.

本文的所有计算均采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法的 VASP 软件 [17] 完成. 交换关联能选取的是广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 近似法 [18]. 计算中平面波截断能 E_{cut} 取为 380 eV . 在描述离子实与价电子之间的相互作用时,选取的价电子组态分别为 Zn: $3d^{10} 4s^2$, O: $2s^2 2p^4$, H: $1s^1$, C: $2s^2 2p^2$, F: $2s^2 2p^5$, S: $3s^2 3p^4$, 其他轨道视为芯电子进行计算. 迭代过程中优化参数为 4 个: 单原子收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 原子间的相互作用力收敛精度为 0.01 eV/nm , 晶体内部应力收敛精度为 0.05 GPa , 原子的最大位移收敛精度为 10^{-3} nm . 总能量和电荷密度在对全 Brillouin 区的积分计算采用 k 点网格为 $1 \times 1 \times 4$ 的 Monkhorst Park 方案 [19].

3 结果与讨论

首先,计算并分析了优化后不同分子吸附的 ZNWs 的结构参数 (见表 1). 对 ZNWs 中的 Zn—O 键,将其分为两大类:一类为平行轴线的 Zn—O 键;另一类为不平行轴线的 Zn—O 键. 其中平行轴线的 Zn—O 键分为 3 种: 表面的 $\text{Zn}^{\text{sur}}\text{—O}^{\text{sur}||}$, 次表面的 $\text{Zn}^{\text{sub}}\text{—O}^{\text{sub}||}$, 中心的 $\text{Zn}^{\text{cor}}\text{—O}^{\text{cor}||}$; 不平行轴线的 Zn—O 键分为 6 种: 表面的 $\text{Zn}^{\text{sur}}\text{—O}^{\text{sur}}$, 表面与次表面的 $\text{Zn}^{\text{sub}}\text{—O}^{\text{sur}}$ 和 $\text{Zn}^{\text{sur}}\text{—O}^{\text{sub}}$, 次表面与中心的 $\text{Zn}^{\text{sub}}\text{—O}^{\text{cor}}$ 和 $\text{Zn}^{\text{cor}}\text{—O}^{\text{sub}}$, 中心的 $\text{Zn}^{\text{cor}}\text{—O}^{\text{cor}}$. 从表 1 可知,平行于轴线的 Zn—O 键长略大于不平行轴线的 Zn—O, ZNWs 表面

表 1 优化后的不同分子吸附 ZNWs 的键长

ZNWs	裸/Å	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}/\text{Å}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{FS}/\text{Å}$	$\text{C}_7\text{HF}_7\text{S}/\text{Å}$
$\text{Zn}^{\text{sur}}\text{—O}^{\text{sur} }$	1.98	1.99	1.99	1.99
$\text{Zn}^{\text{sub}}\text{—O}^{\text{sub} }$	1.99	1.99	1.99	1.99
$\text{Zn}^{\text{cor}}\text{—O}^{\text{cor} }$	1.99	1.99	1.99	1.99
$\text{Zn}^{\text{sur}}\text{—O}^{\text{sur}}$	1.96	1.97	1.97	1.97
$\text{Zn}^{\text{sub}}\text{—O}^{\text{sur}}$	1.98	1.97	1.97	1.97
$\text{Zn}^{\text{sur}}\text{—O}^{\text{sub}}$	1.97	1.97	1.97	1.97
$\text{Zn}^{\text{cor}}\text{—O}^{\text{cor}}$	1.97	1.97	1.97	1.97
$\text{Zn}^{\text{sub}}\text{—O}^{\text{cor}}$	1.98	1.97	1.97	1.97
$\text{Zn}^{\text{cor}}\text{—O}^{\text{sub}}$	1.98	1.97	1.97	1.97
$\text{O}^{\text{sur}}\text{—O}$		2.50		
$\text{O}^{\text{sur}}\text{—S}$			2.50	
$\text{O}^{\text{sur}}\text{—S}$				2.50

的 Zn—O 键长和内部的 Zn—O 键长是一样的. 同时没有吸附分子的本征 ZNWs 和吸附了分子基团的 ZNWs 的键长基本没有变化, 由此表明在 ZNWs 表面吸附这些分子后, 对纳米线结构影响较小, 并且在这几种分子的吸附中应该属于范德瓦耳斯作用力. 继而, 分析了吸附分子的电荷转移情况, 发现 C₂H₆O 几乎没有发生电子转移, C₆H₅FS, C₇HF₇S 基团分别失去 2.6 e, 1.9 e, 这主要是由于分子中的 S 原子电荷转移. 导致电荷转移的原因是 O 原子的电负性 (3.44) 大于 S 原子 (2.58). 由此表明, 电子的转移取决于相邻原子的电负性.

其次, 为了分析吸附体系的稳定性, 又计算了吸附体系的吸附能, 吸附能 E_a 通常被用作分析比较不同钝化或者是吸附基团的相对难易程度 [20,21]. 本文 E_a 定义为

$$E_a = E_{\text{adsor}} - E_{\text{bare}} - E_{\text{molecule}}, \quad (1)$$

其中 E_{adsor} 表示吸附后体系的总能量, E_{bare} 表示吸附前体系的总能量, E_{molecule} 表示吸附分子的能量. 为了计算结合能, 分别建立了 C₂H₆O, C₆H₅FS, C₇H₇FS 分子, 将其置于 15³ (Å³) 的 box 中计算, 得到 $E_{\text{bare}} = -414.6475$ eV. 从表 2 中可以看出, C₂H₆O 和 C₆H₅FS 吸附过程为吸热过程, C₇HF₇S 吸附过程为放热过程. 从稳定性来看, C₇HF₇S 吸附的 ZNWs 是最稳定的, 其次是 C₂H₆O 吸附的体系, 最不稳定为 C₆H₅FS 吸附的体系, 但 C₂H₆O 吸附的体系和 C₆H₅FS 吸附的体系的稳定性相差不大. C₇HF₇S 吸附体系由于吸附分子中含有 7 个 F 原子,

表现出较强的极性, 使得吸附比较牢固. ZNWs 表现出对 C₇HF₇S 良好的敏感性.

为了进一步了解这些分子吸附对 ZNWs 电学性能的影响, 计算得出了未钝化的 ZNWs, C₂H₆O, C₆H₅FS, C₇HF₇S 吸附的 ZNWs 的能带结构图 (见图 2). 从能带结构图中可以看出所有的 ZNWs 都是直接带隙, 并且这些吸附分子对 ZNWs 的电子结构均起到了一定的调控作用. 计算得到未钝化本征 ZNWs 的带隙为 1.19 eV, 由于量子限域效应, 能带表现出明显的分立能级 [22]. 在 C₂H₆O 和 C₇HF₇S 吸附的 ZNWs 的能带结构中相对未钝化的 ZNWs 均出现了杂质能级, 而 C₆H₅FS 吸附的体系的能带结构的 VBM 和 CBM 均略有下移. 在 C₂H₆O 吸附的 ZNWs 的 VBM 上方约 0.20 eV 出现一条无色散的杂质能级, 这条水平杂质能级减小了电子跃迁所需的能量, 在一定程度上改善了 ZNWs 的导电性. 对于 C₇HF₇S 吸附的 ZNWs 的能带中, 在带隙的中间出现了两条无色散的杂质能级, 且分别位于费米能级附近, 其中能量较高杂质能级位于 CBM 下方 0.34 eV 处, 较低杂质能级位于 VBM 上方 0.30 eV 处. 由于杂质能级位于带隙深处, 产生的载流子会被这些缺陷能级所俘获, 起到复合作用, 从而对其导电性产生负面影响.

表 2 不同计算体系的吸附能

计算体系	C ₂ H ₆ O	C ₆ H ₅ FS	C ₇ HF ₇ S
吸附能/eV	4.9643	4.3511	-9.5515

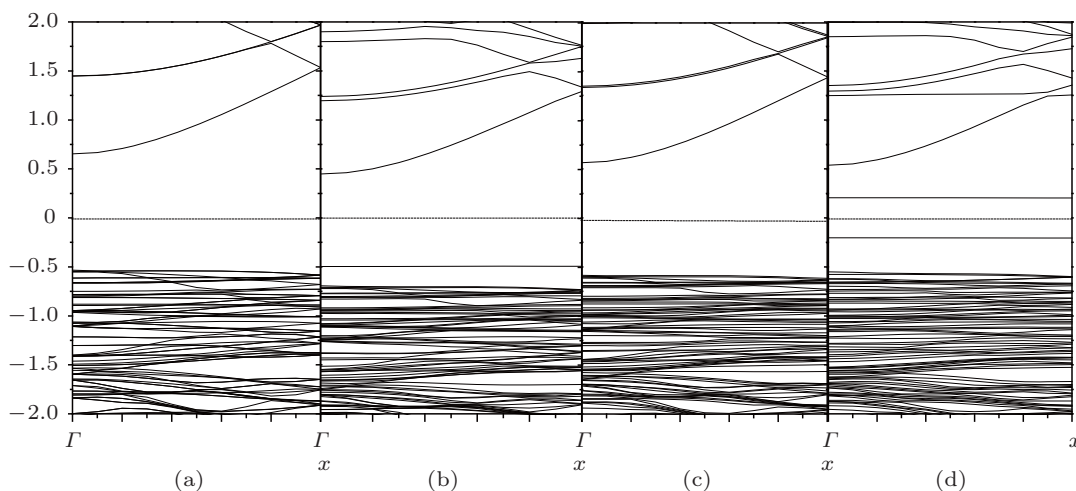


图 2 不同计算体系的能带结构 (a) 裸; (b) C₂H₆O 吸附; (c) C₆H₅FS 吸附; (d) C₇HF₇S 吸附的 ZNWs

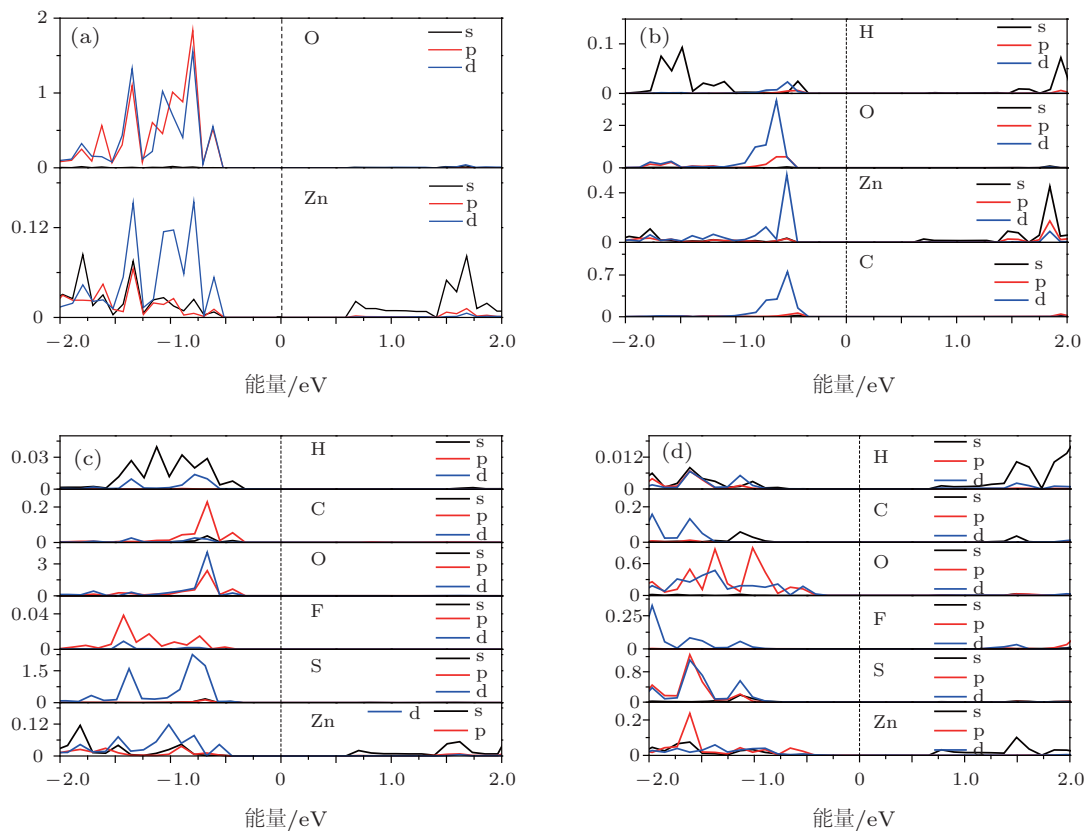


图3 不同计算体系的分波态密度 (a) 裸; (b) C_2H_6O 吸附体系; (c) C_6H_5FS 吸附体系; (d) C_7HF_7S 吸附体系

其次, 为了更进一步研究分子吸附对 ZNWs 电子结构的影响规律, 本文对分波态密度 (PDOS) 进行了系统的分析, 计算结果见图 3. 对于未钝化的 ZNWs, 价带顶 (VBM) 主要是由 O 的 2p 态和 Zn 的 3d 电子构成, 其中还含有少量 Zn 的 3p 态; 而导带底 (CBM) 主要是 Zn 的 4s 电子组成. 图 3(b) 给出的是 C_2H_6O 吸附在 ZNWs 的 PDOS, 比较未钝化的 ZNWs 的态密度, 在 VBM 依然也是主要由 O 的 2p 态和 Zn 的 3d 态及少量 Zn 的 3p 态, 价带顶上方的杂质能级是由吸附分子的价电子形成, 导带底则是由 Zn 的 4s 态构成. 通过波形比较可知, C_2H_6O 吸附体系 O 和 Zn 价带中电子的态密度向价带顶移动, 呈现出较强的局域性. 图 3(c) 显示的是 C_6H_5FS 吸附在 ZNWs 的 PDOS, 价带顶是主要由 O 的 2p 态和 Zn 的 3d 态, 还包含少量的 C 的 2p 态、H 的 1s 电子、F 的 2p 态和 S 的 3s 和 3p 电子. CBM 主要由 Zn 的 4s 电子. 经过波形对比, 发现波形分布变得平缓. 图 3(d) 显示的是 C_7HF_7S 吸附在 ZNWs 的 PDOS, 从图中可知, 它的 VBM 依然是 O 的 2p 态和 Zn 的 3d 及少量 3p 态构成, 导带底

主要由 Zn 的 4s 电子构成, 比较波形发现, 在价带中电子有远离 VBM 的趋势.

4 结论

本文通过第一性原理计算的方法研究了不同的吸附分子基团对 ZNWs 的结构和电学性能的影响, 得到了以下结论.

1) C_2H_6O , C_6H_5FS , C_7HF_7S 分别吸附 ZNWs, 对 ZNWs 结构影响不大, 其中, C_2H_6O , C_6H_5FS 吸附是吸热过程, C_7HF_7S 吸附是放热过程, C_7HF_7S 吸附体系最为稳定.

2) 能带结构及 PDOS 计算表明, 吸附分子对 ZNWs 的带隙有一定的影响, 但是在 C_7HF_7S 吸附 ZNWs 的带隙中的费米能级附近出现了两条无色散的深杂质能级, 可能形成一个深能级的复合中心, 对 ZNWs 的电学性能产生影响.

3) 小分子吸附可以对纳米线结构的电子性能造成一定的影响, 选择合适的小分子吸附将是另一种对纳米线乃至低维结构电子调控的有效手段.

- [1] Wang Z L 2004 *Mater. Today* **7** 26
- [2] Jiang W, Gao H, Xu L L, Ma J N, Zhang E, Wei P, Lin J Q 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037307
- [3] Maldonado F, Stashans A 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 784
- [4] Tang B, Deng H, Shui Z W, Wei M, Chen J J, Hao X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5176 (in Chinese) [唐斌, 邓宏, 税正伟, 韦敏, 陈金菊, 郝昕 2007 物理学报 **56** 5176]
- [5] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, Xu F Q, Pan H B 2003 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **199** 286
- [6] Song S, Hong W K, Kwon S S, Lee T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 263109
- [7] Ng H T, Han J, Yamada T, Nguyen P, Chen Y P, Meyyappan M 2004 *Nano Lett.* **4** 1247
- [8] Chang Y L, Zhang Q F, Sun H, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399(in Chinese) [常艳玲, 张琦峰, 孙晖, 吴锦雷 2007 物理学报 **56** 2399]
- [9] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, Tian Z Z 2000 *Sens. Actuators B* **66** 277
- [10] Wang Z L 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 159
- [11] Park W I, Kim J S, Yi G C, Bae M H, Lee H J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5052
- [12] Zhang W, Li M K, Wei Q, Cao L, Yang Z, Qiao S S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5887 (in Chinese) [张威, 李梦柯, 魏强, 曹璐, 杨志, 乔双双 2008 物理学报 **57** 5887]
- [13] Xu C, Wang X, Wang Z L 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 5866
- [14] Lyo I W, Kaxiras E, Avouris P 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1261
- [15] Briseno A L, Holcombe T W, Boukai A I, Garnett E C, Shelton S W, Fréchet J J M, Yang P 2009 *Nano Lett.* **10** 334
- [16] Wang L, Wong K, Du Z 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 1959
- [17] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Rohlfing M, Bredow T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 266106
- [21] Preuss M, Schmidt W, Bechstedt F 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 7809
- [22] Tomasulo A, Ramakrishna M V 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 3612

First-principles study on the sensitization of small molecule adsorbed on ZnO nanowire*

Wang Le Liu Yang Xu Guo-Tang Li Xiao-Yan Dong Qian-Min
Huang Jie Liang Pei[†]

(College of Optics and Electronic Science and Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 7 December 2011; revised manuscript received 31 December 2011)

Abstract

The electronic properties of the ZNWs (ZnO nanowire) as one of important part of novel SC (solar cells) are very important, which can greatly affect the performance of the SC. Based on the density function theory combined with the plane-wave ultra soft pseudo-potential method, the structures, the adsorption energies and the electronic structures of the C_2H_6O (ethanol), C_6H_5FS (4-fluoro-benzenethiol), C_7HF_7FS (2, 3, 5, 6- tetrafluoro-4-(trifluoromethyl) benzenethiol) clusters adsorbed (0001) hexangular ZNWs are calculated. Firstly, the most stable configuration is found out from different adsorbed ones based on the principle of lowest energy by calculating their total energy. The results also indicate that C_7HF_7FS adsorption is energetically favorable. Then, the densities of state and the electronic structures of different adsorbed systems are calculated. Furthermore, the mechanism for adjusting the band-gap of the absorbed system is investigated and the results indicate that the chemical modification of ZNWs with the small molecule groups results in little change in the electronic property of the system. Meanwhile, charge transfer takes place to a certain extent between the C_7H_7FS and C_6H_5FS .

Keywords: density function theory, surface adsorption, ZnO nanowire, solar cell

PACS: 31.15.es, 31.15.Ve, 61.72.-y

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61006051, 61177050), the Key Industrial Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2009C11032), the Key Program of Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Z1110222), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant Nos. Y1100575, Y6100244).

[†] E-mail: liangpei20002@gmail.com