

N-M(Cd, Mg) 共掺闭口氧化锌纳米管场发射 第一性原理研究*

王欣¹⁾ 王发展^{1)2)†} 雷哲锋³⁾ 王博²⁾ 马姗²⁾ 王哲¹⁾ 吴振²⁾

1) (西安建筑科技大学材料与矿资学院, 西安 710055)

2) (西安建筑科技大学机电工程学院, 西安 710055)

3) (西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

(2012年12月25日收到; 2013年3月7日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 分别研究了 N 掺杂和 N-M(Cd, Mg) 共掺 (9, 0) 型闭口氧化锌纳米管 (ZnONT) 的几何结构和场发射性能. 结果表明: N 原子能够提高体系帽端结构的稳定性; 随外加电场增强, 体系的态密度向低能方向移动, 最高占据分子轨道 (HOMO)- 最低未占据分子轨道 (LUMO) 能隙及有效功函数变小, 电荷向帽端聚集程度愈高. 体系态密度/局域态密度, HOMO/LUMO, 能隙及 Mulliken 电荷分析一致表明, N-Cd 共掺可提高 ZnONT 的场发射性能, N-Mg 共掺反而抑制其电子发射.

关键词: 第一性原理, ZnO 纳米管, 场发射, 共掺杂

PACS: 31.15.A-, 73.22.-f, 79.70.+q, 61.72.uj

DOI: 10.7498/aps.62.123101

1 引言

氧化锌 (ZnO) 具有较宽的带隙 (3.37 eV) 和较大的激子结合能 (60 meV), 是一种重要的光电转换功能材料, 而且其纳米结构的场致发射特性在真空微电子器件如场发射平板显示器、X 射线源、微波器件等领域显示出潜在的应用价值, 引起了业界的关注. ZnO 纳米结构具有较高的熔点和优异的稳定性, 更重要的是, 作为宽禁带半导体的 ZnO 在高场强下表现出强烈的能带弯曲和负的电子亲和能^[1], 因此被认为是最有前途的场发射阴极材料之一.

实验上, 早在 1978 年就有报道称通过化学腐蚀可提高 ZnO 微尖的场发射性能^[2]. Cheung 等^[3] 在 2003 年发现了 n 型 ZnO 薄膜具有场发射特性. 后来, 不同形貌的 ZnO 纳米结构如纳米线、纳米针、纳米纤维、纳米棒的场发射特性相继被发现^[4-9]. 而且相比于碳纳米结构, 纳米 ZnO 具有很

强的环境适应性^[10], 可以满足一些特殊场合的需求. 与碳纳米管 (CNT) 类似, ZnONT 由于具有较高的长径比和较大的径厚比也表现出良好的场发射性能. 2005 年, Shen 等^[11] 通过化学气相沉积法在模板上获得了大面积的 ZnONT 阵列并研究了其场发射性能. 2006 年, Wei 等^[12] 通过水热合成法制得了直径为 500 nm 的 ZnONT 阵列并发现其具有优异的场发射特性. 2008 年, Wang 等^[13] 通过水解法合成了两种不同形貌的 ZnONT, 场发射测试表明锥顶型的 ZnONT 比平头型的性能优异, 说明 ZnONT 的场发射特性受其尖端形貌的影响比较大.

本课题组一直致力于 ZnO 纳米材料的制备和研究, 成功地合成了 Cd 掺杂 ZnONT 并研究了其发光性能^[14], 发现 ZnCdO 纳米管的紫外近带边发射 (UV NBE) 发生红移. 与此同时, 借助基于第一性原理的 MS 软件, 研究了不同原子掺杂对 ZnO 单壁纳米管电子结构的影响^[15], 发现 Li-2N 共掺结构更加稳定且是 P 型简并半导体. 然而对于闭口 ZnO 单壁

* 陕西省自然科学基金研究计划重点项目 (批准号: 2011JZ2009) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangfz10.1@163.com

纳米管场发射特性的理论计算和分析, 到目前为止还未见有报道. 本文利用第一性原理方法对 N 掺杂和 N-M(Cd, Mg) 共掺 (9,0) 型闭口 ZnONT 的几何构型和电子结构进行了理论分析, 并研究了不同掺杂体系的场发射特性.

2 模型及计算方法

本文选择一端用 C₆₀ 半球封闭的 (9, 0) 型 ZnONT 作为研究对象, 此模型基于单壁 CNT, Zn—O 键长的初始值设为 1.900 Å, 所有的 Zn—O 键键长都是相同的. 其开口端用 H 饱和以消除悬挂键对电子态的影响. 图 1(a) 和 (b) 分别为纯闭口 ZnONT 的主视图和俯视图, 图 1(c) 和 (d) 分别为 N 掺杂和

N-M(Cd, Mg) 共掺 ZnONT 的俯视图. 为了读写方便, 本文将 N 原子单独掺杂 (9,0) 型闭口 ZnONT 记为 09-N, N-M(Cd, Mg) 共掺的 (9,0) 型闭口 ZnONT 分别记为 09-CdN 和 09-MgN.

本文所有的计算工作均由基于密度泛函理论 (DFT) 的 DMol3^[16] 量子化程序包完成. 几何结构优化采用局域密度近似 (LDA) 下的 PWC 形式, 当能量梯度小于 10^{-5} Ha 时认为体系 (共 120 个原子) 达到基态稳定构型. 电子与电子之间的交换关联势选取广义梯度近似 (GGA) 下的 PW91 形式, 原子轨道展开采用双数值极化基组 (DNP) 基矢, 截止半径为 5.0 Å. 为研究体系的场发射性能, 匀强电场沿 ZnONT 帽端至开口端加载.

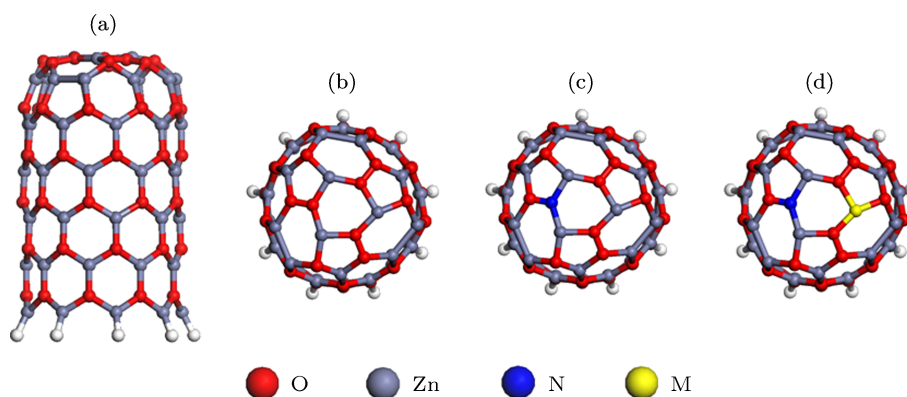


图 1 ZnONT 及掺杂模型 (a) ZnONT 主视图; (b) ZnONT 俯视图; (c) 09-N 俯视图; (d) 09-M (Cd, Mg)N 俯视图

3 结果及讨论

3.1 结构稳定性分析

结构优化后纯闭口 ZnONT 帽端不呈半球状, 而 09-N 的结构如图 1(c) 所示. 表 2 列出了两种不同体系结构优化后帽端前三层原子不同化学键 (共

27 个) 的长度, 可知未掺杂的 ZnONT 由于 O—O, Zn—Zn 键过长, 帽端结构不稳定, 而当顶端 1 个 O 原子被 N 原子取代后可得到半球封闭稳定结构的 ZnONT, 说明 N 掺杂可提高体系帽端结构的稳定性. 这对实验上获得闭口 ZnONT 具有一定的指导意义.

表 1 N 原子掺杂前后体系帽端化学键的长度 (单位: Å)

体系	Zn—O	Zn—N	N—O	O—O	Zn—Zn
未掺杂	1.777—2.016	—	—	3.510—3.513	4.889—4.903
09-N	1.863—2.010	1.883—1.938	1.382	1.473—1.477	2.350—2.353

3.2 形成能与结合能

共掺体系形成能的定义由下面公式给出: $E_{\text{form}} = (E_{\text{N-Mdoping}} - E_{\text{Ndoping}}) - (E_{\text{M}} - E_{\text{Zn}})$, 其中 E_{Ndoping} , $E_{\text{N-Mdoping}}$ 分别为体系掺 M (Cd, Mg) 原子前后的总能量, E_{M} , E_{Zn} 分别为 M (Cd, Mg) 原子和 Zn 原子的化学式, 其值为单个自由 M(Cd, Mg) 原子

和 Zn 原子的总能量, 计算所得 09-CdN 和 09-MgN 体系的形成能分别为 0.463 和 -2.014 eV.

结合能反映了体系的稳定性, 其值越小, 体系将越稳定. 各个体系结合能随外加电场 E_{add} 的变化如表 2 所示. 由表 2 可知, 随外加电场 E_{add} 的增强, 各体系的结合能逐渐减小, 稳定性依次递增.

表2 体系结合能随 E_{add} 的变化规律

体系	0.05 eV/Å	0.10 eV/Å	0.15 eV/Å
	结合能/eV	结合能/eV	结合能/eV
09-N	-340.636	-340.757	-341.313
09-CdN	-341.654	-341.765	-342.298
09-MgN	-343.915	-343.998	-344.515

3.3 电子结构分析

3.3.1 态密度 (DOS)

图2给出了不同外加电场下的09-N, 09-CdN和09-MgN体系的DOS. 由图2可得随着外加电场

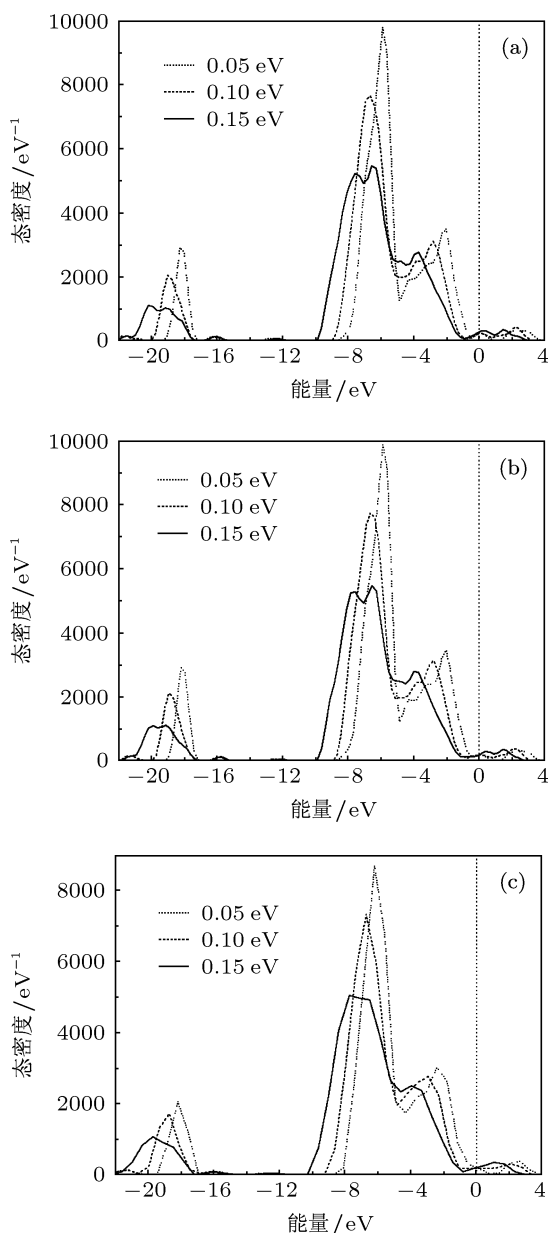


图2 不同 E_{add} 下各体系的DOS (a) 09-N 的DOS; (b) 09-CdN 的DOS; (c) 09-MgN 的DOS

E_{add} 的增加三种体系的DOS曲线均向低能方向移动, 价带顶峰位远离费米能级 E_F , 在 E_F 处DOS的变化不大, 反键态峰值相对来说较低, 电子处于导带的概率较小, 三种体系属于P型掺杂. 各体系的带隙(DOS曲线中费米能级 (E_F) 附近两峰位间距)^[17]见表3. 由表3可知, 09-N的带隙随外加电场的增强而增大, 体系的共价性增强, 表现为09-N的金属性减弱, 不利于电子向导带传输, 这与Kim等^[18]对碳纳米管总结的规律相同. 09-CdN的带隙虽然在 E_{add} 处于0.05—0.10 eV/Å范围时增加了5.44%, 但是当 E_{add} 处于0.10—0.15 eV/Å范围时其带隙减少了10.49%. 09-MgN的带隙虽然随着 E_{add} 的增加而减少, 但是减少幅度很小, 而且当 E_{add} 处于0.15 eV/Å时09-CdN的带隙最小. 相比之下, 09-CdN的场发射性能最优, 其次为09-N和09-MgN.

表3 不同 E_{add} 下各体系的带隙

体系	0.05 eV/Å	0.10 eV/Å	0.15 eV/Å
	带隙/eV	带隙/eV	带隙/eV
09-N	4.630	4.655	5.140
09-CdN	4.628	4.880	4.368
09-MgN	5.044	5.041	5.039

3.3.2 局域态密度 (LDOS)

图3—6给出了各体系帽端前两层原子的LDOS. 由图3可以看出, 09-N的带隙为2.317 eV, 价带顶峰值仅低于 E_F 0.179 eV, 主要是N的贡献, 反键态的峰值位于 E_F 以上2.138 eV, 对导带贡献最大的是Zn, 而且不同位置的O对PDOS的贡献不同, 如图3(b), 与帽端的O相比, 处于第二层与N成键的O对价带的贡献较大, 而对导带的贡献则较小. 如图4随着Cd的掺入, 价带顶峰值几乎没有变化, 但反键态的峰值有所降低, 带隙为2.059 eV, 而Mg掺杂结果正好相反(图5), 带隙增大为3.153 eV, 可知Cd和Mg对体系导带的影响较大. 因为PDOS的带隙反映了相邻原子成键的强弱, 所以Mg—O键成键最强, Cd—O键最弱. 图6给出了各体系加电场前后的LDOS, 可知在未加电场时各体系在 E_F 附件出现峰值, 且09-CdN的LDOS在 E_F 处最大, 有利于场致发射^[18], 当 $E_{\text{add}} = 0.15 \text{ eV/Å}$ 时, 09-N和09-MgN在 E_F 处峰值不是很明显, 相反09-CdN的 E_F 进入价带, 有益于电子传输, 所以09-CdN的场发射性能最优, 与上一节所得的结果相同.

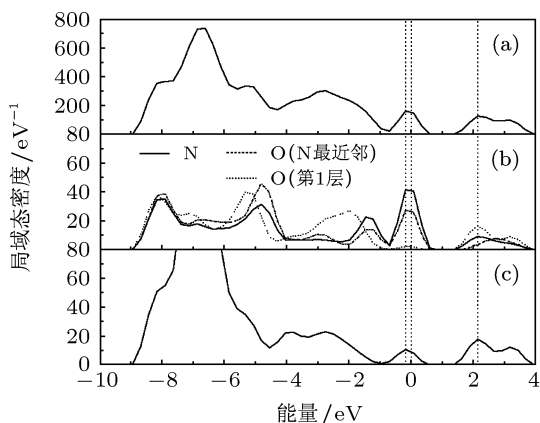


图3 09-N 帽端的 LDOS (a) 帽端总的 LDOS; (b) N 原子、与 N 成键的 O 原子、帽端第一层 O 原子的 LDOS; (c) Zn 原子的 LDOS

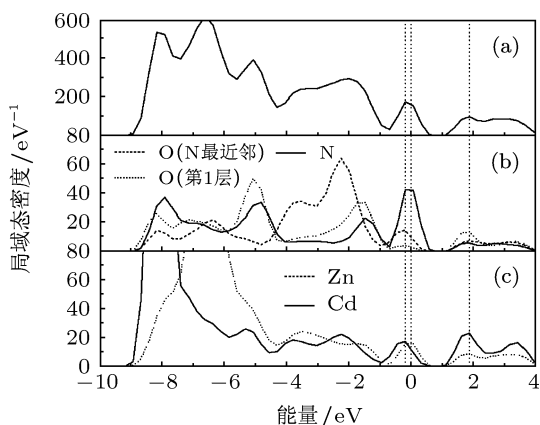


图4 09-CdN 帽端的 LDOS (a) 帽端总的 LDOS; (b) N 原子、与 N 成键的 O 原子、帽端第一层 O 原子的 LDOS; (c) Zn 原子、Cd 原子的 LDOS

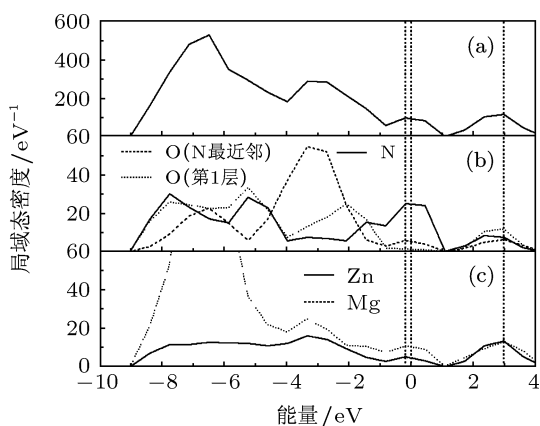


图5 09-MgN 帽端的 LDOS (a) 帽端总的 LDOS; (b) N 原子、与 N 成键的 O 原子、帽端第一层 O 原子的 LDOS; (c) Zn 原子、Mg 原子的 LDOS

3.3.3 HOMO/LUMO 及能隙

图 7 为各个体系在 $E_{add} = 0.15 \text{ eV/\AA}$ 时

HOMO/LUMO 分布. 对于 09-MgN, HOMO/LUMO 都聚集在帽端附近, HOMO 位于 N 原子周围, LUMO 位于与 O—O 键连接的 Zn 原子周围, 且相对于纳米管径向有一定的偏移, 场发射性能最差; 而 09-N 和 09-CdN 的 HOMO/LUMO 分别位于开口处和帽端, 两者的 HOMO 都分布于 H 原子周围, LUMO 分别位于 Zn 原子和 Cd 原子附近, 特别是 09-CdN 的 LUMO 沿径向有一定的凸出, 这些都可能是其场发射性能提高的因素.

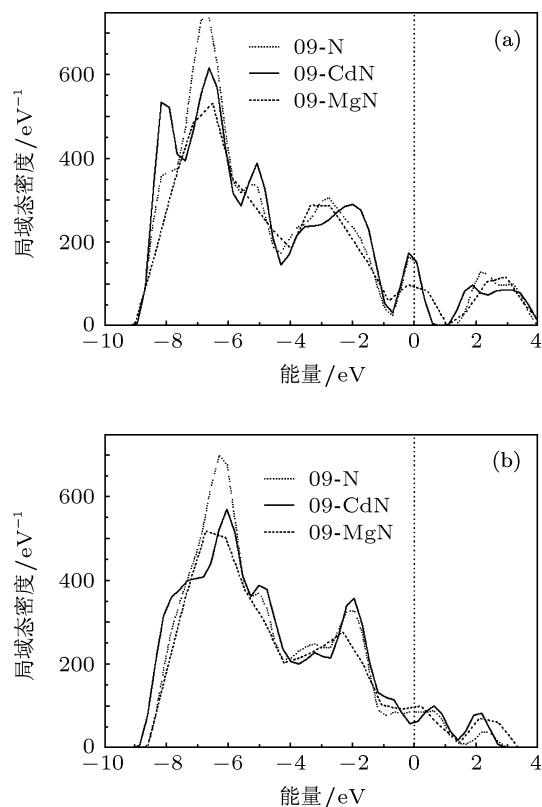


图6 各体系在加 E_{add} 前后的 LDOS (a) 未加电场; (b) $E_{add} = 0.15 \text{ eV/\AA}$

计算所得未掺杂闭口 ZnO 纳米管的能隙 $E_g = 2.15 \text{ eV}$, 尽管采用了 GGA 近似, 仍比实验值 ($E_g = 3.37 \text{ eV}$) 偏低, 这主要是因为 GGA 存在 E_g 计算值偏低的普遍性问题 [19], 但这并不影响对 ZnO 纳米管电子结构的理论分析. 图 8 给出了不同外加电场 E_{add} 下各个体系的 HOMO-LUMO 能隙及有效功函数 (E_F 与 LUMO 之差 [20]) 的变化规律. 可知随 E_{add} 的增加, 能隙减少, 有利于电子激发到 LUMO, 在相同的外加电场下, 09-CdN 的能隙和 E_{eff} 最小, 有助于电子在管壁跃迁并发射到真空中, 与文献 [21] 对氮化硼纳米管所得的结论相符.

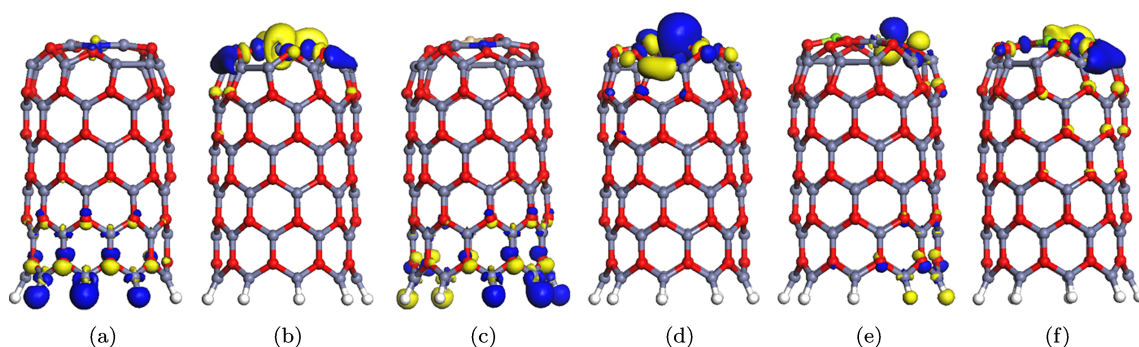


图7 体系在 $E_{add} = 0.15 \text{ eV/\AA}$ 下的 HOMO/LUMO (a) 与 (b) 分别为 09-N 的 HOMO/LUMO; (c) 与 (d) 分别为 09-CdN 的 HOMO/LUMO; (e) 与 (f) 分别为 09-MgN 的 HOMO/LUMO

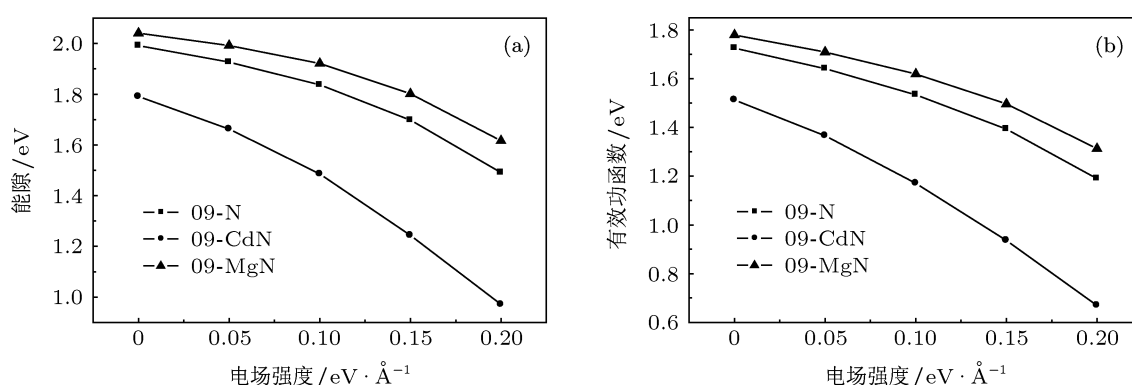


图8 不同外加电场下各体系的能隙和有效功函数 (a) 能隙; (b) 有效功函数

表4 Mulliken 电荷分析

体系	0.05 eV/Å	0.10 eV/Å	0.15 eV/Å
09-N	-2.408	-2.488	-2.573
09-CdN	-2.494	-2.582	-2.659
09-MgN	-2.318	-2.394	-2.479

3.3.4 Mulliken 电荷

不同 E_{add} 下三种体系帽端 Mulliken 电荷的计算结果如表 4 所示, 可知 E_{add} 越强, Mulliken 电荷在帽端的聚集程度越高, 场发射性能越好. 和 09-N 相比, 09-CdN 的聚集程度更高, 随 E_{add} 的增强会有更多的电子在帽端聚集并向导带底传输, 有助于降

低表面势垒, 电子向真空中发射的概率增大, 表现为场发射性能增强.

4 结论

运用第一性原理研究了 N 掺杂和 N-M(Cd, Mg) 共掺闭口 ZnONT 的几何结构和场发射性能. 结果表明: N 原子能够提高帽端结构的稳定性, 对价带的贡献较大; Cd 和 Mg 对导带的影响显著, 且 N-Cd 共掺有助于降低 ZnONT 的带隙和有效功函数, Mulliken 电荷在帽端的聚集程度更高, 场发射性能最优, N-Mg 共掺结果正好相反, 对制备优异的氧化锌纳米结构电子发射源具有一定的指导意义.

[1] Wang R Z, Wang B, Wang H, Zhou H, Huang A P, Zhu M K, Yan H, Yan X H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2782
 [2] Rihon N 1978 *Surf. Sci.* **70** 92
 [3] Cheung J T, Williams G M, Warren L F, Zhuang Z M 2003 *U. S. Patent* 6 541 908 [2003-04-01]
 [4] Xu C X, Suna X W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3806
 [5] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, Lee H J 2002 *Appl. Phys.*

Lett. **81** 3648
 [6] Zhu Y W, Zhang H Z, Sun X C, Feng S Q, Xu J, Zhao Q, Xiang B, Wang R M, Yu D P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 144
 [7] Dong L F, Jiao J, Tuggle D W, Petty J M, Elliff S A, Coulter M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1096
 [8] Xu C X, Sun X W, Chen B J, Shum P, Li S, Hu X 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 661

- [9] Ni S L, Chang Y Q, Long Y, Ye R C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5409 (in Chinese) [倪赛力, 常永勤, 龙毅, 叶荣昌 2006 物理学报 **55** 5409]
- [10] Ham H, Shen G, Cho J H, Lee T J, Seo S H, Lee C J 2005 *Chem. Phys. Lett.* **404** 69
- [11] Shen X P, Yuan A H, Hu Y M, Jiang Y, Xu Z, Hu Z 2005 *Nanotechnology* **16** 2039
- [12] Wei A, Sun X W, Xu C X, Dong Z L, Yu M B, Huang W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 213102.
- [13] Wang C C, Yu K, Li L J, Li Q, Zhu Z Q 2008 *Appl. Phys. A* **90** 739
- [14] Wang F Z, Liu B, Zhang Z J, Yuan S C 2009 *Physica E* **41** 879
- [15] Lei Z F, Wang F Z, Zhang L G, Wang X, Chen X, Wang B, Shang Z X 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** 221 (in Chinese) [雷哲锋, 王发展, 张立岗, 王欣, 陈霞, 王博, 尚志新 2012 人工晶体学报 **41** 221]
- [16] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [17] Cheng G D, Wang L D, Zhang J Q, Cao D C, An B, Ding F C, Liang J K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7164 (in Chinese) [陈国栋, 王六定, 张教强, 曹得财, 安博, 丁富才, 梁锦奎 2008 物理学报 **57** 7164]
- [18] Kim C, Kim B, Lee S M, Jo C, Lee Y H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18
- [19] Yuan D, Huang D H, Luo H F, Wang F H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6457 (in Chinese) [袁焱, 黄多辉, 罗华峰, 王藩侯 2010 物理学报 **59** 6457]
- [20] Zhang L 2006 *M. S. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [张莉 2006 硕士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [21] Yang M, Wang L D, Chen G D, An B, Wang Y J, Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7151 (in Chinese) [杨敏, 王六定, 陈国栋, 安博, 王益军, 刘光清 2009 物理学报 **58** 7151]

First-principles study of field emission properties for ZnO nanotuber capped and codoped with N-M(Cd, Mg)*

Wang Xin¹⁾ Wang Fa-Zhan^{1)2)†} Lei Zhe-Feng³⁾ Wang Bo²⁾
Ma Shan²⁾ Wang Zhe¹⁾ Wu Zhen²⁾

1) (College of Material and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

2) (School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

3) (School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 25 December 2012; revised manuscript received 7 March 2013)

Abstract

The first-principles density-functional theoretical calculations are performed to investigate the effects of N doped and N, M (Cd, Mg) codoped on the geometrical structures and field emission properties of capped (9, 0) zinc oxide nanotubes (ZnONT). The results show that the N could improve the stability of the structure of capped side. With the increase of the applied electric field, the density of states (DOS) shifts towards the low energy position, the highest occupied molecular orbital (HOMO)-lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) gap and the effective work function decrease drastically, and the electrons congregate to the capped side. The analyses of DOS/local DOS, HOMO/LUMO, and Mulliken population indicate that the field emission properties of N, Cd-codoped ZnONT are improved, but those of N, Mg-codoped ZnONT are worsened.

Keywords: first-principles, ZnO nanotuber, field emission, codoped

PACS: 31.15.A-, 73.22.-f, 79.70.+q, 61.72.uj

DOI: 10.7498/aps.62.123101

* Project supported by the Key Program of the Natural Science Foundation for Basic Research of Shaanxi Province, China (Grant No. 2011JJ2009).

† Corresponding author. E-mail: wangfz10.1@163.com