

铝氮共掺杂氧化锌纳米管电子结构的 第一性原理研究*

王平^{1)2)†} 郭立新²⁾ 杨银堂³⁾ 张志勇⁴⁾

1) (综合业务网及关键技术国家重点实验室, 西安电子科技大学通信工程学院, 西安 710071)

2) (西安电子科技大学理学院, 西安 710071)

3) (西安电子科技大学微电子学院, 西安 710071)

4) (西北大学信息科学与技术学院, 西安 710127)

(2012年7月24日收到; 2012年10月12日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 对(6,0)单壁氧化锌纳米管、铝掺杂、氮掺杂和铝氮共掺杂纳米管的能带结构、态密度和差分电荷密度进行了研究. 结果表明, 氮掺杂可以在纳米管禁带中引入受主能级, 实现纳米管的p型掺杂, 但是受主能级局域性较强, 导致氮溶解度低. 引入铝元素可以有效降低氮形成受主能级局域性, 激活氮元素, 铝氮共掺杂有望成为氧化锌纳米管一种更为有效的p型掺杂方法.

关键词: 氧化锌纳米管, 电子结构, 共掺杂, 第一性原理计算

PACS: 61.72.uj, 61.46.Np, 73.22.-f, 81.05.Dz

DOI: 10.7498/aps.62.056105

1 引言

氧化锌(ZnO)是II-VI族化合物, 在常温常压下稳定的结构是六方纤锌矿结构, 具有带隙宽(3.37 eV)、介电常量低、抗辐射能力强、机电耦合性能好、化学和热稳定性高、压电和光电性能优良等特点, 在表面声波器件、发光二极管、高性能激光器、紫外光探测器等领域中具有广泛的应用^[1,2].

自从碳纳米管发现以来, 纳米管材料已成为研究的热点之一, 科学家们先后成功的制备了碳化硅纳米管^[3]、氮化硼纳米管^[4]、氧化锌纳米管^[5-7]等多种纳米管材料. 特别是氧化锌纳米管, 它扩展了氧化锌材料的应用范围, 这可以从已制备的氧化锌纳米管相应器件的研究中得到证明^[8,9]. 氧化锌纳米管气敏传感器的灵敏度明显优于基于氧化锌

薄膜材料制备的传感器; 氧化锌纳米管场效应管的响应速度也比传统的器件快, 而且具有低功耗、无闩锁效应等优点, 这些器件性能的改善与纳米管的结构和性质有着密切的关系, 使得有必要对氧化锌纳米管的电子结构等性质进行深入的探索. Pan和An分别采用广义梯度近似的第一性原理计算对(6,0)氧化锌纳米管的电子结构进行了研究, 虽然他们得到的氧化锌纳米管的能带间隙分别为1.80 eV和2.09 eV, 但是计算结果都表明氧化锌纳米管是直接带隙半导体材料^[10,11]. He等的研究表明氧化锌纳米管的电子结构几乎与其结构没有关系, 氧化锌纳米管都是直接带隙材料, 且能带间隙大约为1.66 eV^[12]. 通过掺杂和引入缺陷可以扩大氧化锌纳米管的应用范围, 如Chai等研究发现银掺杂可以使氧化锌纳米管电子结构发生变化, 其在可见光区的吸收得到加强^[13].

掺杂是扩展氧化锌纳米管应用的重要方法之

* 中国博士后科学基金特别资助项目(批准号: 201104659)、中国博士后科学基金面上项目(批准号: 20100481322)、国家重点实验室人才基金(批准号: 1003006)和中央高校基本科研业务费专项基金(批准号: K50511010023)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: pingxidian77@163.com

一. 氧化锌晶体中的 p 型掺杂一直是相关材料领域研究的热点和难点, 这是由于氧化锌晶体中的本征施主缺陷对受主杂质具有较强的补偿作用, 且受主杂质固溶度低, 形成的能级较深, 难以制备 p 型氧化锌以及半导体器件的核心结构——p-n 结. 目前, 在 p 型氧化锌晶体的研究中, 共掺杂是一种有效的手段^[14-17], 然而, 关于氧化锌纳米管的共掺杂研究报道很少. 参考氧化锌晶体共掺杂的研究成果^[18,19], 论文对铝氮共掺杂氧化锌纳米管的电子结构进行了计算, 结果表明铝掺杂可以激活掺入的氮杂质, 是一种制备 p 型氧化锌纳米管的有效方法. 这样, 在一根纳米管上就可以实现半导体器件的核心部件 p-n 结, 进而形成更复杂的器件结构, 对于氧化锌纳米电子器件、光电器件等的研究工作具有一定的促进作用.

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

选择 (6, 0) 氧化锌纳米管为研究对象, 建立如图 1 所示的纳米管模型, 模型沿管轴方向由 8 层原子构成, 每层包含 6 个原子, 共 48 个原子. 纳米管被放置在菱柱体构成的超晶胞中心, 晶胞在 a, b 方向上的大小均为 20.0 \AA (远大于纳米管的直径, 以避免相邻晶胞中纳米管间相互作用对其电子结构的影响). 通过对纳米管模型进行结构优化可以释放纳米管原子间的应力, 使得优化后的纳米管更接近实际制备的材料结构. 论文采用的是 BFGS 优化算法, 算法的收敛标准由以下四个参数决定: 原子间相互作用力 (小于 0.1 eV/\AA)、单个原子能量 (小于 $5 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$)、氧化锌纳米管内的应力 (小于 0.2 GPa) 和原子最大位移 (小于 $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$). 当四个参数同时达到收敛标准后迭代停止. 从优化的氧化锌纳米管可以看出, 氧原子环的直径大于锌原子的, 这与 An 等对纳米管结构研究的结果是一致的^[11]. 另外, 论文对掺杂氧化锌纳米管的结构也进行了优化.

2.2 计算方法

CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) 是剑桥大学理论物理研究组开发的量子力学程序, 其使用了密度泛函 (DFT) 平面波赝势方法, 对固体、界面和表面的性质进行第一性

原理计算模拟, 在不同纳米材料结构及其电子结构的研究中取得了令人满意的结果. 论文基于该软件, 对理想和掺杂氧化锌纳米管的电子结构进行了理论研究. 计算过程中, 将多电子体系用平面波函数展开, 为了减少平面波基个数, 采用超软赝势来描述离子实与价电子的相互作用^[20]. k 空间中, 平面波的截断能选择 340 eV , 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE 方案处理 (Perdow Burke Emzerhof, PBE)^[21]. 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 方案进行, 考虑到纳米材料电子结构的特点, 选择 k 网格点为 $1 \times 1 \times 8$ ^[22].

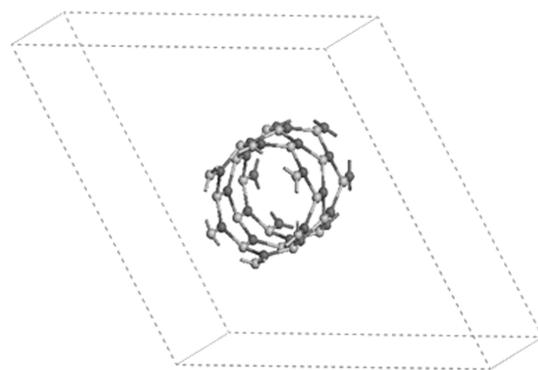


图 1 (6, 0) 氧化锌纳米管的模型

3 结果与分析

3.1 氧化锌纳米管的电子结构

理想氧化锌纳米管的电子结构是研究掺杂对其电子结构影响的基础, 为此计算了 (6, 0) 氧化锌纳米管的能带结构和分波态密度 (Partial Density of States, PDOS), 如图 2 所示.

从能带结构可以看出, (6, 0) 氧化锌纳米管的导带底和价带顶都位于布里渊区的 Γ 点, 这表明纳米管为直接带隙半导体材料, 且纳米管的能带间隙大约为 1.58 eV , 与 He 等的研究结果很接近^[12]. 计算得到的纳米管能带间隙要比实验测量值 3.24 eV 小一些^[23], 这是由于计算中对 Zn-3d 能量的过高估计导致了它与 O-2p 杂化增强, 使得纳米管价带带宽增大、禁带宽度减小 (由于论文中所有计算都基于相同的纳米管结构和计算精度, 因此不会影响对其共掺杂电子结构的研究). 氧化锌纳米管的价带大概可以分成三部分, 即 -6.12 — 4.00 eV 的下价

带、 $-4.00\text{--}0\text{ eV}$ 的上价带区以及位于 -16 eV 附近的宽度约为 0.55 eV 的价带. 纳米管的导带主要位于 1.58 eV 到 4.58 eV 之间.

由图 2(b) 不难发现 (6, 0) 氧化锌纳米管的下

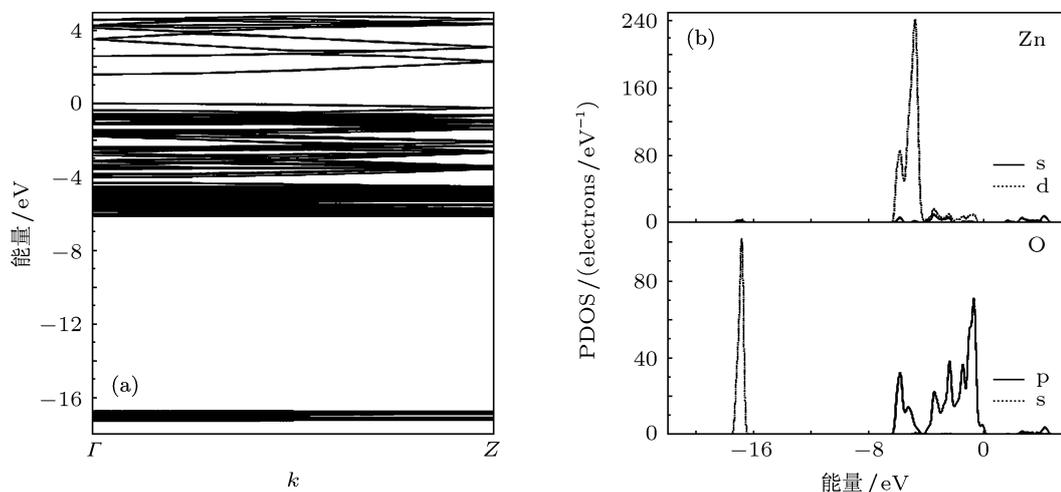


图 2 理想氧化锌纳米管的电子结构 (a) 能带结构; (b) 分波态密度

3.2 掺氮氧化锌纳米管的电子结构

氮元素在氧化锌纳米管中是常用来实现 p 型掺杂的杂质, 为此笔者计算了掺氮氧化锌纳米管的电子结构. 计算前, 采用与理想氧化锌纳米管结构优化相同的设置, 对纳米管的结构进行了优化. 掺杂引起的纳米管结构变化主要集中在掺杂的氮原子附近, 与纳米管管轴平行方向上氮原子和锌原子的间距为 1.86 \AA , 而与另外两个相邻原子的距离分别为 1.92 \AA 和 1.95 \AA . 在此基础上计算的掺氮氧化锌纳米管的能带结构和态密度分别如图 3(a) 和图 4 所示. 从掺氮纳米管的能带结构可以看出, 掺氮使得纳米管的导带向低能端有较明显移动, 这导致了纳米管的能带间隙减小为 1.40 eV . 在纳米管态密度 (如图 4(b) 所示) 费米能级附近形成了新的局域态密度峰, 该态密度峰来自掺杂氮原子的 $2p$ 态, 它排斥纳米管上的价带电子, 使其向高能端移动. 氮原子 $2p$ 态电子打破了氧化锌纳米管价带顶的 p - d 轨道杂化, 而且氮原子 $2p$ 态电子比替代的氧原子的相应电子要少一个, 因此掺氮可以在纳米管的价带顶附近引入多余的载流子——空穴, 从而实现纳米管的 p 型掺杂.

掺氮形成空穴的相互排斥作用使得空穴载流子局域于价带顶, 而在费米能级附近形成了深受

价带区主要由 Zn-3d 态贡献, 上价带区主要由 O-2p 态贡献, -16 eV 处的价带主要来自 O-2s 态; 导带主要来自 Zn-4s 态电子贡献, 导带底和价带顶分别来自于 Zn-4s 态和 O-2p 态.

主能级. 但是随着掺杂浓度的增大, 这种排斥作用增强, 系统能量升高极有可能导致掺杂氮原子不能在纳米管中稳定存在. 另外, 禁带半导体材料中存在较显著的自补偿现象, 而且锌氧键的亲和能力要大于锌氮键的, 这都使得单纯采用氮掺杂很难实现纳米管的 p 型掺杂, 为此笔者对氧化锌纳米管中的 p 型共掺杂进行了研究.

3.3 掺铝氧化锌纳米管的电子结构

与前面类似, 对掺铝氧化锌纳米管进行了结构优化, 平行于纳米管的铝原子和氧原子间的距离为 1.74 \AA , 而与另外两个相邻原子的距离分别为 1.74 \AA 和 1.75 \AA . 笔者在此基础上计算了掺铝氧化锌纳米管的能带结构和态密度 (图 3(b) 和图 5). 从掺铝氧化锌纳米管能带结构可以看出, 掺入的铝原子, 使得纳米管的导带和价带同时向低能端移动, 导带的移动要明显大于价带的, 这导致纳米管的能带间隙减小为 1.42 eV . 从纳米管的整体态密度 (图 5(b)) 可以看出, 掺杂铝原子在费米能级附近形成了新的态密度峰, 而这些态密度峰来自铝原子的 $3s$ 态电子 (图 5(a)). 更重要的是, 铝原子在导带中的分布表现出了高度弥散性, 这表明铝掺杂可以使氧化锌纳米管较好的转化为 n 型半导体, 这与氧化锌晶体材料研究的结果是一致的 [24,25].

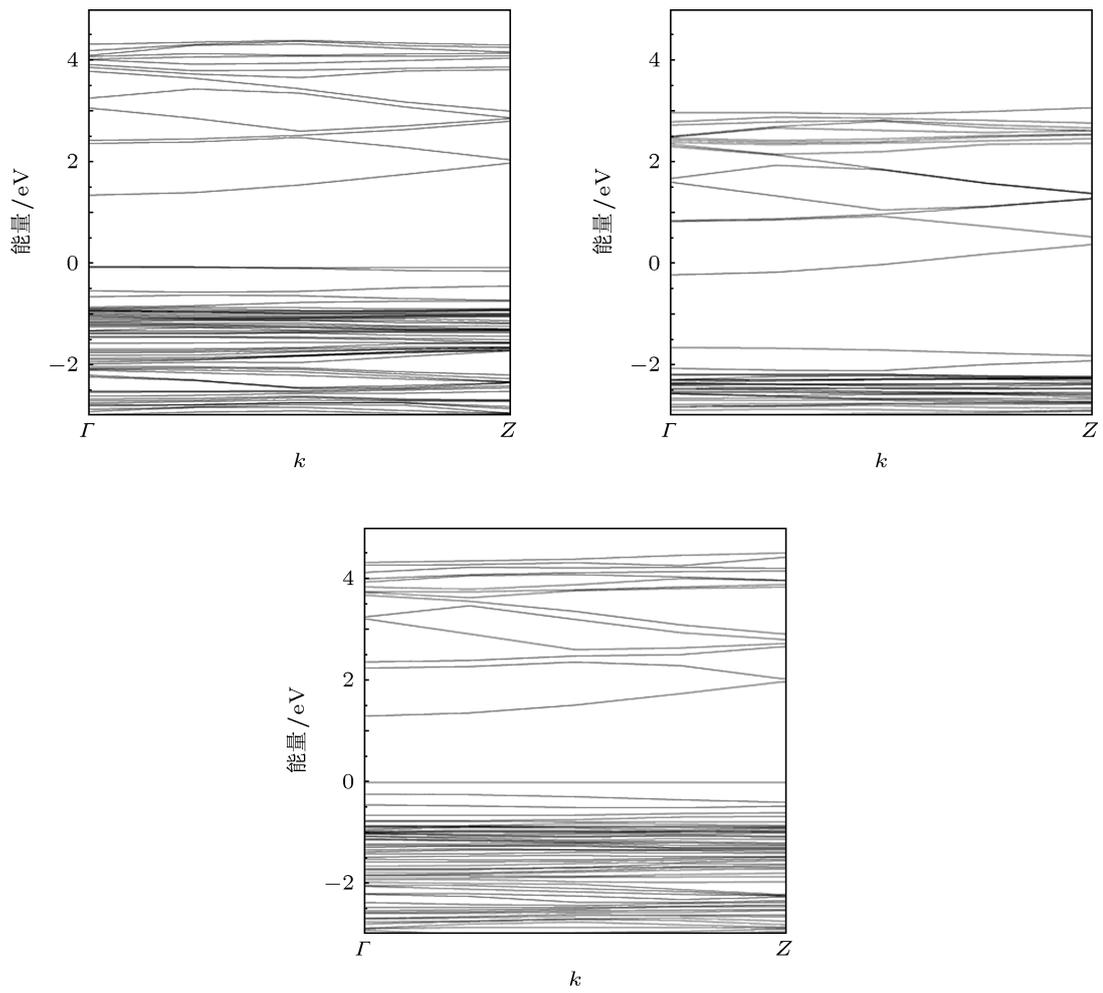


图3 掺杂氧化锌纳米管的能带结构 (a) 掺氮纳米管; (b) 掺铝纳米管; (c) 铝氮共掺杂纳米管

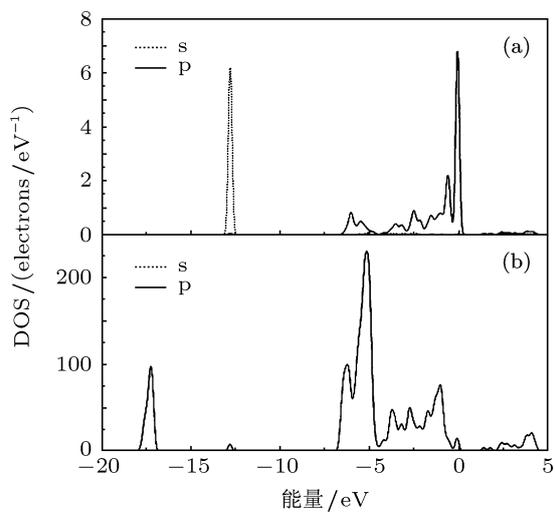


图4 掺氮纳米管的态密度

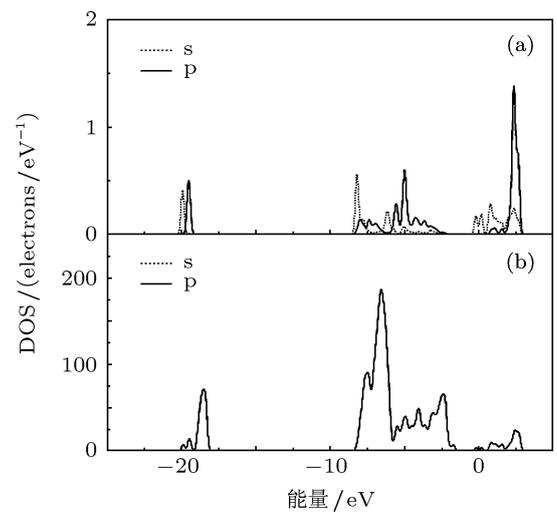


图5 掺铝纳米管的态密度

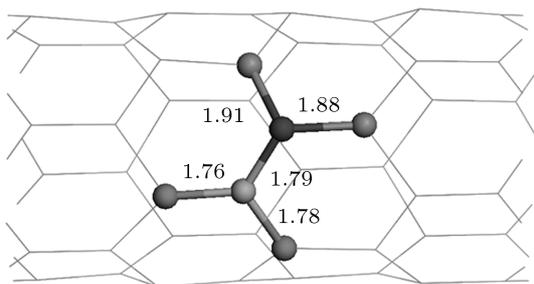


图6 铝氮共掺杂纳米管的局部

3.4 铝氮共掺杂氧化锌纳米管的电子结构

对铝氮共掺杂氧化锌纳米管也进行了结构优化, 图6给出了共掺杂纳米管的结构, 掺杂的铝原子和氮原子间的距离为 1.79 Å, 氮原子与其相邻的两个锌原子间的距离分别为 1.91 Å 和 1.88 Å, 而铝原子和其相邻的两个氧原子间的距离分别为 1.78 Å 和 1.76 Å.

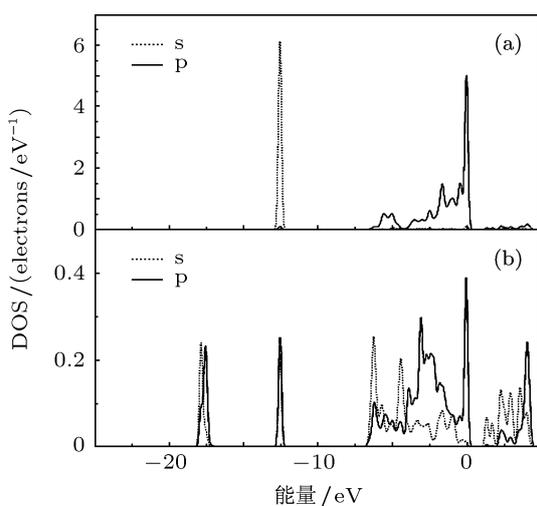


图7 铝氮共掺杂纳米管的态密度

铝氮共掺杂氧化锌纳米管的能带结构和态密度分别如图3(c)和图7所示, 对比氮掺杂纳米管的能带结构(图3(a))可以看出, 铝原子使得纳米管的价带顶稍微上升, 使得纳米管的能带间隙进一步减小到 1.31 eV. 从共掺杂氧化锌纳米管的态密度可以看出, 与氮掺杂纳米管相比, 共掺杂中氮原子产生的深能级缺陷形成态密度峰得到了展宽, 这说明氮原子产生的受主能级局域化程度被减弱. 另外, 受主氮原子 2p 轨道与施主铝原子 3p 轨道形成的相互吸引, 使得受主之间排斥势被削弱, 杂质能级的

分布发生显著的变化, 在降低了受主能级的同时提高了施主能级, 这种相互作用可以从共掺杂纳米管中氮原子和铝原子位于价带顶的态密度峰得到证明(图7(a)和(b)).

3.5 掺杂氧化锌纳米管的差分电荷密度

从差分电荷密度分布图可以分析纳米管中原子间的成键情况、电荷分布、转移等, 为此笔者计算了未掺杂和掺杂情况下的差分电荷密度分布. 图8(a), (b)和(c)分别为理想氧化锌纳米管、掺氮纳米管和铝氮共掺杂纳米管的差分电荷密度. 理想纳米管和掺杂纳米管原子间的成键性质差异很大, 原子间相互作用也发生了显著的变化, 这是由于掺杂导致体系中电荷重新分布的结果.

在理想纳米管中, 锌原子和氧原子之间形成包含离子键成分的共价键, 它们周围的电子云具有较显著的方向性共价键特征, 这与氧化锌晶体的差分电荷密度具有较高的相似性^[26]. 通过替换相应的氧原子形成纳米管掺氮后, 氮原子与周围的锌原子相互作用减弱, 掺杂原子附近的 N—Zn, Zn—O 键有断裂的趋势, 会释放出电子, 从而在掺杂氮原子附近产生空穴. 但随着杂质浓度的增大, 空穴间的相互排斥作用会显著的增强, 从而在纳米管的能带间隙中形成一条窄深的受主能级. 当铝原子替换与掺杂氮原子相邻的锌原子形成共掺杂后, 掺杂氮原子与近邻原子之间相互作用有所加强, 电荷分布具有明显的方向性. 电荷从铝原子向氮原子转移, 使掺杂氮原子的原子核对电子的束缚能力减小, 导致电子云向铝原子方向偏聚, 键合能力增强. 铝原子与其近邻原子形成较强的键合态, 使得铝原子能够在纳米管中稳定的存在. 另外, 氮原子的 p 态和相邻锌原子 d 态之间的轨道杂化增强, 轨道重叠程度增大, 相互排斥效应减弱, 有利于实现氧化锌纳米管的 p 型掺杂.

为了深入研究掺杂后氧化锌纳米管电荷分布的变化, 笔者给出了氮掺杂和共掺杂纳米管电荷分布的具体数据, 如表1所示. 可以看出, 氮原子取代对应的氧原子后, 掺杂氮原子接受其他原子转移过来的电荷, 成为一个带负电的中心, 具有受主杂质的特征, 这主要源于相邻 Zn 原子 3d 轨道上的电子向 N 原子 2p 轨道的转移. 引入共掺杂后, 氮原子 2p 轨道上的电荷分布增多, 接受电子的能力增强. 与理想纳米管相比, Zn 原子 3d 轨道的电荷分布变化不明显, 可以提供足够的电子与掺杂原子间形成

稳定的化学键. 在掺氮氧化锌纳米管中, 锌氮键的电子平均集居数为 0.53, 0.55 和 0.57, 共掺杂后两个锌氮键的电子平均集居数分别为 0.59 和 0.63, 参

与成键的电子数目增加, 相应的键长缩短, 键能增大, 使得掺杂氮元素的溶解度增大, 掺杂结构的稳定性增强, 这与前面的分析是一致的.

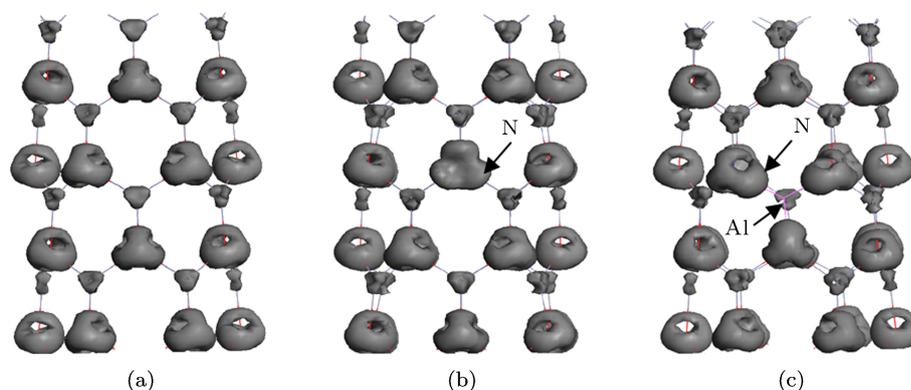


图 8 差分电荷密度 (a) 理想氧化锌纳米管; (b) 掺氮纳米管; (c) 铝氮共掺杂纳米管

表 1 理想和掺杂氧化锌纳米管的电荷分布

	s	p	d	总计	电荷 /e
理想纳米管: Zn	0.49	0.75	9.97	11.21	0.79
理想纳米管: O	1.84	4.95	0.00	6.79	-0.79
掺氮: Zn (N 邻近)	0.72	0.54	9.94	11.19	0.81
掺氮: N	1.82	3.92	0.00	5.84	-0.84
共掺杂: Zn (N 邻近)	0.66	0.56	9.95	11.18	0.82
共掺杂: O (Al 邻近)	1.87	5.15	0.00	7.02	-1.02
共掺杂: Al	0.57	0.90	0.00	1.47	1.53
共掺杂: N	1.75	4.46	0.00	6.21	-1.21

4 结论

本文采用第一性原理计算了理想氧化锌纳米管, 掺氮、掺铝和氮铝共掺杂纳米管的电子结构, 计算过程中考虑了掺杂对纳米管结构的影响. 从掺氮氧化锌纳米管电子结构可以看出, 掺氮可以使其表现出 p 型半导体材料的特点, 但是掺杂氮原子间

具有较强的排斥作用, 使得掺入的杂质很难在纳米管中稳定的存在. 通过铝氮共掺杂可以克服氮单掺杂时杂质间的相互排斥, 从而形成较稳定的掺杂结构, 有利于实现纳米管的 p 型掺杂. 相关研究结果对 p 型氧化锌纳米管材料和器件的研制具有较重要的参考价值.

- [1] Gimenez A J, Yáñez-Limón J M, Seminario J M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 282
 [2] Wongrat E, Choo-pun S 2011 *Sens. Lett.* **9** 936
 [3] Taguchi T, Igawa N, Yamamoto H, Thym L 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 459

- [4] Golberg D, Bando Y, Huang Y 2010 *ACS Nano* **4** 2979
 [5] Luo L J, Lv G, Li B H 2010 *Thin Solid Films* **518** 5146
 [6] Xu C J, Kim B-S, Lee J H 2012 *Mater. Lett.* **72** 25
 [7] Jayadevan, K P, Tseng T Y 2012 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** 4409
 [8] Zhang S L, Cho B H, Yu J B 2011 *Sens. Lett.* **9** 374

- [9] Chen H B, Wu X, Gong L H 2010 *Nanoscale Res. Lett.* **5** 570
- [10] Pan H, Feng Y P 2008 *ACS Nano* **2** 2410
- [11] An W, Wu X Jun, Zeng X C 2008 *J. Phys. Chem C* **112** 5747
- [12] He A L, Wang X Q, Fan Y Q 2010 *J. App. Phys.* **108** 084308
- [13] Chai G L, Lin C S, Wang J Y 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 2907
- [14] Li P, Deng S H, Zhang L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117102
- [15] Sui Y R, Yao B, Yang J H 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2726
- [16] Cui Y, Bruneval F 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 042108
- [17] Hu X Y, Tian H W, Song L J 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 047102 (in Chinese) [胡小颖, 田宏伟, 宋立军 2012 物理学报 **61** 047102]
- [18] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇 2008 物理学报 **57** 3138]
- [19] Yao S L, Hong J D, Lee C T 2011 *J. App. Phys.* **109** 103504
- [20] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [23] Chen S J, Liu Y C, Shao C L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 133127
- [24] Liu J J 2011 *Acta. Phys. Sin.* **60** 037102 (in Chinese) [刘建军 2011 物理学报 **60** 037102]
- [25] Ye Z Z, Lü J G, Zhang Y Z, He H P 2009 *ZnO: Doping and Application* (Zhejiang: Zhejiang University Press) (in Chinese) [叶志镇, 吕建国, 张银珠, 何海平 2009 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用 (浙江: 浙江大学出版社)]
- [26] Duan M Y, Xu M, Zhou H P 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平 2007 物理学报 **56** 5359]

First-principles study on electronic structures of Al, N Co-doped ZnO nanotubes*

Wang Ping^{1)2)†} Guo Li-Xin²⁾ Yang Yin-Tang³⁾ Zhang Zhi-Yong⁴⁾

1) (State Key Laboratory of Integrated Service Networks, School of Telecommunications Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

2) (School of Science, Xidian University, Xi'an 710071, China)

3) (School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

4) (School of Information Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710127, China)

(Received 24 July 2012; revised manuscript received 12 October 2012)

Abstract

By using first principles calculation based on density functional theory, band structures, densities of states and electron density differences for an ideal (6, 0) ZnO nanotube (ZnONT), Al doped, N doped and Al, N co-doped nanotubes are investigated. The calculated results reveal that the doped nitrogen atom results in the formation of acceptor level in the band gap of the ZnONT, which indicates that the doped nanotube has the characteristic of a p-type semiconductor. While the high locality of the acceptor level leads to a lower solubility for the doped nitrogen atoms, the acceptor level is broadened and shows delocalizing characteristics in nanotube with Al, N co-doped. This co-doping may be an efficient method of preparing p-type ZnONTs.

Keywords: ZnO nanotube, electronic structures, co-doping, first-principles study

PACS: 61.72.uj, 61.46.Np, 73.22.-f, 81.05.Dz

DOI: 10.7498/aps.62.056105

* Project supported by the China Postdoctoral Science Special Foundation (Grant No. 201104659), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20100481322), the Foundation of State Key Lab on Integrated Service Networks (Grant No. ISN1003006), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. K50511010023).

† Corresponding author. E-mail: pingxidian77@163.com