

ZnO(0001) 表面吸附 B 的电子结构和光学性质研究*

张宇飞 郭志友[†] 曹东兴

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2010年6月22日收到; 2010年10月2日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的总体能量平面波超软赝势方法, 结合广义梯度近似, 对清洁 ZnO(0001) 表面及 B/ZnO(0001) 吸附体系进行了几何结构优化, 计算了 B/ZnO(0001) 吸附体系的吸附能、能带结构、电子态密度和光学性质. 计算结果表明: B 在 ZnO(0001) 表面最稳定的吸附位置是 T_4 位. 吸附后 B/ZnO(0001) 吸附体系表面带隙有所减小, 表面态的组成发生变化, n 型导电特性有一定程度的减弱, 同时, 对紫外光的吸收能力显著增强.

关键词: ZnO(0001) 表面, B 吸附, 电子结构, 光学性质

PACS: 68.35.B-, 68.43.-h, 73.61.Ga, 78.68.+m

1. 引言

纤锌矿 ZnO 作为 II-VI 族直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下其禁带宽度为 $3.37\text{eV}^{[1]}$, 与 GaN 等其他光电子材料相比, 具有低介电常量、大光电耦合率、高的化学稳定性以及优良的压电、光电特性. ZnO 的激子结合能为 $60\text{meV}^{[2-6]}$, 这一值高于其他半导体材料(如 GaN(25meV), ZnS(40meV), ZnSe(22meV)等), 因而是一种理想的短波长发光器件材料^[7,8], 其光学性质也受到了广泛的重视^[9,10]. 基于这些良好的物理特性, ZnO 材料在太阳电池、发光二极管、光探测器、表面声波器件^[11]、液晶显示器、气体传感器、紫外半导体激光器^[12]以及透明导电薄膜^[13,14]等方面具有广阔的应用前景^[15-18].

为了使 ZnO 在电子产品中得到广泛的应用, 对其表面和界面性质的研究具有十分重要的意义. 就肖特基接触方面, 有不少人将 Au, Pd 和 Pt 用作金属电极, 与 n-ZnO 一起得到了良好的肖特基接触^[19,20]. 据报道, Au, Pt 和 ZnO 的肖特基接触在简单的表面清洁处理之后, 会显示出良好的肖特基特性^[20]. 另外, Allen 等^[21]认为, 金属/ZnO 界面的氧化会对其电子性质造成影响. 而 B 作为 IIIA 族元素中惟一具有半导体性质的元素, 所形成的非晶半导体材料与 ZnO 的界面特性却少有报道.

本文利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算并分析了 B 在 ZnO(0001) 表面的最佳吸附位置, 以及吸附前后 ZnO(0001) 表面的电子结构和光学性质, 以期对实验工作提供理论参考.

2. 计算方法及模型

2.1. 计算方法

文中所有的计算工作, 都是由 MS 软件中的 Castep^[22] 软件包完成的. 该软件包是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序: 利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似或广义梯度近似(GGA)进行校正, 是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[22,23]. 本文计算中电子与电子间相互作用中的交换相关效应采用 GGA 的 PBE 计算方案来处理, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展, 为尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势^[24]来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 Zn, O, B 各原子的价电子组态分别为 $\text{Zn-}3d^{10}4s^2$, $\text{O-}2s^22p^4$, $\text{B-}2s^22p^1$. 在倒易的 k 空间中, 平面波截断能量为 400eV , 布里渊区 K 点取样为 $3 \times 3 \times 1$, 自洽场循环

* 国家自然科学基金(批准号:60877069)和广东省科技攻关计划(批准号:2008B010200041, 2007A010500011)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: guozhy@scnu.edu.cn

收敛于 2.0×10^{-6} eV. 采用这些计算参数, 我们首先对纤锌矿 ZnO 的晶体结构进行了优化, 得到如下晶格常数: $a = 0.32811$ nm, $c = 0.52836$ nm, 这与实验值^[25] $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm 符合得很好.

2.2. 计算模型

计算模型采用广泛用于各种表面计算的平板模型^[26,27]. 纤锌矿 ZnO 沿垂直于 c 轴方向有 2 个不同的平面, 即 Zn-(0001) 极性面和 O-(000) 极性面, 这两

种面结构与性质截然不同. ZnO(0001) 面的表面结构如图 1(a) 所示, 它包括 6 层 Zn—O 双分子层, 其中下面 4 层作为体结构被固定, 只对上面 2 层以及吸附原子进行弛豫. 为了防止表面电荷发生转移, 对 ZnO(0001) 底部进行了假氢处理. 另外, 真空层的厚度设置为 1.25 nm, 以保证相邻原子层间的作用足够小. 计算模型主要考虑了 B 原子在 ZnO(0001) 表面上可能的 3 种高对称性吸附位——atop 位 (Zn 顶位)、 H_3 位 (穴位) 和 T_4 位 (O 顶位), 其位置如图 1(b) 所示.

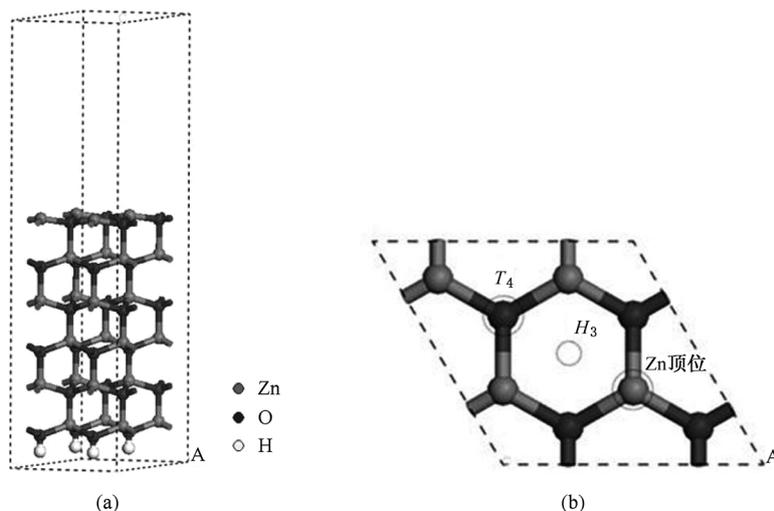


图 1 ZnO(0001) 面的透视图和俯视图以及几种可能的吸附位置 (a) ZnO(0001) 面透视图; (b) ZnO(0001) 面俯视图

3. 计算结果与讨论

3.1. B/ZnO(0001) 吸附体系的稳定结构

表 1 总结了 B 原子吸附在 ZnO(0001) 表面不同吸附位上的吸附能. 在 ZnO(0001) 清洁表面吸附 1 个 B 原子时, 吸附能可以按以下公式计算:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{B/ZnO(0001)}} - E_{\text{ZnO(0001)}} - E_{\text{B}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{B/ZnO(0001)}}$ 是吸附后 B/ZnO(0001) 吸附体系的总能量, $E_{\text{ZnO(0001)}}$ 是吸附前 ZnO(0001) 清洁表面的总能量, E_{B} 是单个 B 原子的总能量. 吸附能越大, 说明成键原子间的相互作用越强, 吸附结构越稳定.

表 1 吸附原子 B 在 ZnO(0001) 表面不同吸附位置的吸附能以及几何结构参数

	Zn 顶位	H_3	T_4
E_{ad}/eV	-2.069	-0.898	-4.888
Zn—B 键长/Å	2.15	2.16	2.23
O—B 键长/Å	—	3.08	1.30

吸附在 ZnO(0001) 表面 H_3 位的 B 原子, 与其相邻的 3 个 Zn 原子发生相互吸引, 使得这 3 个 Zn 原子略微高于 ZnO(0001) 表面; 同样地, 位于 Zn 顶位 B 原子下方的 Zn 原子, 受到其上方 B 原子的吸引, 稍稍脱离 ZnO(0001) 表面. 然而, 从表 1 中的数据可以看到, B 原子在 Zn 顶位和 H_3 位的吸附能远低于该原子在 T_4 位的吸附能, 说明 B 原子吸附在 Zn 顶位和 H_3 位上时, Zn 与 B 间的相互作用远不如 B 吸附在 T_4 位上时 O—B 间的相互作用强烈. 因此, 相比之下 B 原子更倾向于吸附在 ZnO(0001) 表面的 T_4 位, 与 O 原子发生相互作用^[28]. 从键长大小关系来看, T_4 位小于 Zn 顶位小于 H_3 位, 在 T_4 位上时 B—O 键长为最小 (1.30 Å), 远小于 B 原子在 Zn 顶位和 H_3 位上时 B—Zn 键长 (2.15 Å 和 2.16 Å), 这同样说明了 B 原子更倾向于 T_4 位与 O 发生相互作用的事实, 也与文献 [28] 所给出的结果相一致. B 原子在 3 个吸附位 Zn 顶位、 H_3 位及 T_4 位的吸附能大小分别为 2.069, 0.898 和 4.888 eV, 在 H_3 位时最

小, Zn 顶位时次之, T_4 位时最大. 因此, B 原子吸附在 H_3 位和 Zn 顶位上时都是不稳定的, 在经过绝对零度下的弛豫过程之后, 将会迁移到能量较低的 T_4 位. 于是, 当 B 原子在表面发生迁移时, 会形成这样一条路径: H_3 位 \rightarrow Zn 顶位 $\rightarrow T_4$ 位; 与其他 2 个吸附位相比, B 原子更倾向于吸附在 T_4 位.

3.2. 电子结构

一般而言, 禁带中会出现一些电子态, 这些电子态是由表面原子周围环境的变化引起的. 而外界环境的存在一般只能影响到表面几层原子的电子局域态密度, 越往内部深入, 原子的电子状态所受到表面的影响越小, 其态密度中与表面相关的峰也越弱. 由此可以判断出表层原子中的表面态峰, 并且通过分波态密度图可以分析获得这些表面态峰的轨道特性. 图 2 (a), (b) 分别给出了弛豫后 ZnO (0001) 清洁表面和 T_4 位 B/ZnO (0001) 吸附体系的能带结构图.

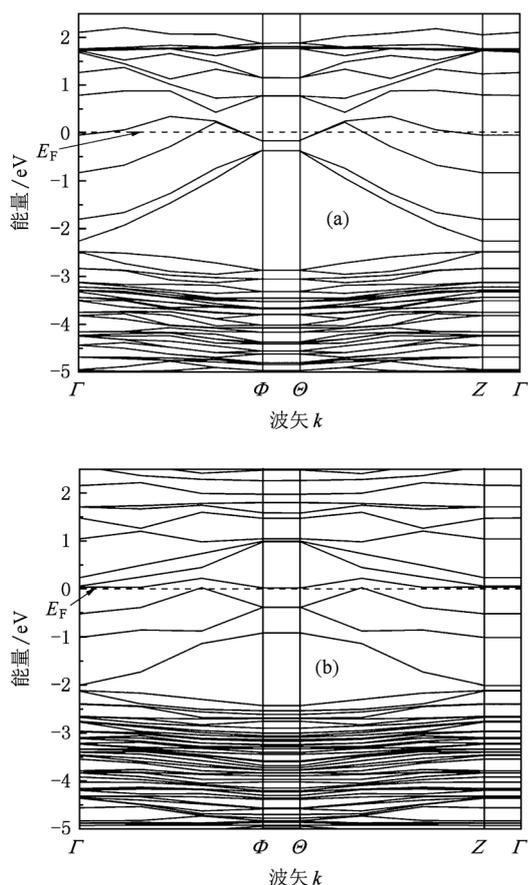


图 2 电子能带结构 E_F 为费米能级 (a) 清洁 ZnO (0001) 表面的电子能带结构; (b) B 吸附在 ZnO (0001) 面 T_4 位吸附体系的电子能带结构

由图 2 (a) ZnO (0001) 清洁表面能带结构图可以看出, 该体系的表面带隙较窄, 约为 0.217 eV, 而费米能级 E_F 进入导带深处, 则说明 ZnO (0001) 清洁表面呈现 n 型导电特性. 导带底部主要来自于 Zn-4s 态电子的贡献, 而价带顶部则是来自 O-2p 态的贡献. 在导带的底部, 可以发现表面态的存在, 故认为该表面态主要是源于第一层 Zn, O 双分子层中的 Zn-4s 态, 另外由于 Zn 和 O 原子之间强烈的杂化作用, O-2p 态对表面态的形成也有贡献, 这一点与文献[29]的结果相符合.

ZnO (0001) 清洁表面在 T_4 位吸附一个 B 原子之后, 形成 B/ZnO (0001) 吸附体系, 该吸附体系能带结构较吸附前发生了较大变化, 表面带隙明显变窄, 数值变为 0.104 eV, 约为吸附前的一半, 如图 2 (b) 所示. 从图 2 (b) 可以看到, 体系导带底部依然是由 Zn-4s 态决定, 而价带顶部则是 B-2p 态和 O-2p 态共同贡献的结果, 正是由于 B-2p 态的介入, 才造成了表面带隙的变窄. 另一方面, 该体系能带向高能级方向发生了移动, 但价带较导带移动幅度更大, 这也成为了表面带隙变窄的原因之一. 通过对 B/ZnO (0001) 吸附体系能带结构及其态密度图的观察可以发现, ZnO (0001) 清洁表面在吸附了一个 B 原子之后, 其位于导带底部的表面态的组成发生了变化. B 原子吸附在 ZnO (0001) 表面的 T_4 位, 是与下方的 O 原子成键并发生非常强烈的相互作用, 而非与 B 原子周围的 3 个 Zn 原子发生作用. 这一点也可以从图 3 (b) 所示的 B 和 O 原子的分波态密度图中看出, 位于界面附近的第一层 Zn 原子由于并未得到来自于 B 原子的电子补偿, 其不饱和的悬挂键^[29]依然存在, 第一层 Zn, O 双分子层中的 Zn-4s 态依然是表面态形成的主要组成要素, 再加上 B-2p 态以及与 Zn 原子和 B 原子存在强烈相互作用而对表面态有所贡献的 O-2p 态, 它们共同形成了 B/ZnO (0001) 吸附体系的表面态. 另一方面, 在发生吸附后 E_F 依然是进入了导带当中, 但相对于吸附前, 其深度较浅. 这说明 ZnO (0001) 表面在吸附了 B 原子之后依然表现出 n 型导电特征, 但强度有所减弱.

3.3. 光学性质

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电常量 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ 来描述, 其中 $\epsilon_1 = n^2 - K^2, \epsilon_2 = 2nK$. 根据直接跃迁概率的定义

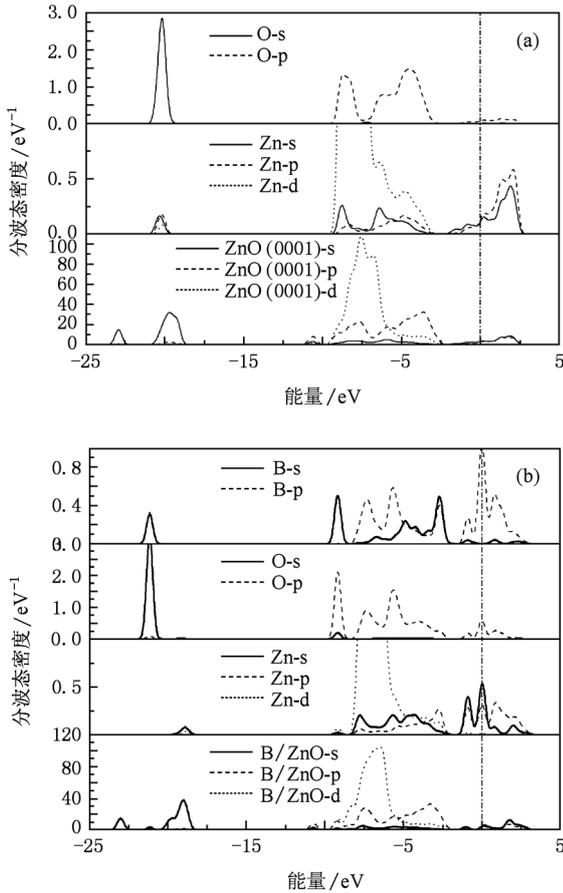


图3 分波态密度图 (a) ZnO(0001) 清洁表面; (b) B 吸附在 ZnO(0001) 面 T_4 位

和 *Kramers-Kronig* 色散关系可以推导出晶体介电函数虚部、实部、吸收率等^[30]. 这里给出与本文有关的结果如下:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega], \quad (2)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{(2\pi)} \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{[E_C(k) - E_V(k)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(k) - E_V(k)]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (3)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]^{1/2}, \quad (4)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]^{1/2} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{4\pi K(\omega)}{\lambda_0}, \quad (6)$$

其中 V, C 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, K 为倒格矢, $|e \cdot M_{CV}(K)|$ 为动量跃迁矩阵元,

η 为吸收系数, ω 为角频率, λ_0 为光在真空中的波长, $E_C(k)$ 和 $E_V(k)$ 分别为导带和价带上的本征能级. 以上关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据, 它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理.

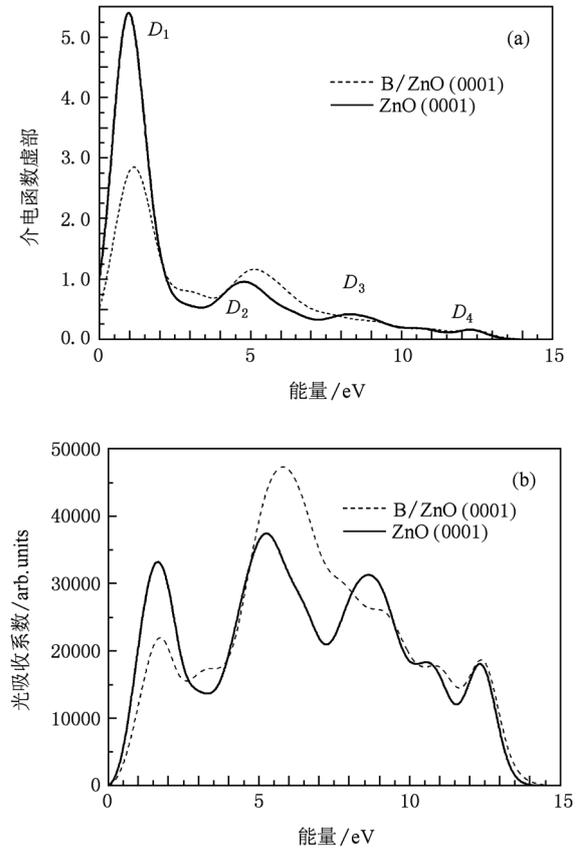


图4 清洁 ZnO(0001) 表面吸附 B 原子前后的介电函数虚部及相应的光吸收谱 (a) 介电函数虚部; (b) 光吸收谱

图 4(a) 给出了清洁 ZnO(0001) 表面及其吸附 B 原子后的介电函数虚部与能量间的关系. 从图 4 可以看到, 清洁 ZnO(0001) 表面的介电函数虚部主要有 4 个峰 D_1, D_2, D_3, D_4 , 分别对应于能量 0.96, 4.78, 8.27, 12.26 eV, 其中 D_1 峰的峰值最为突出. 各个介电峰的形成可对比清洁 ZnO(0001) 表面吸附 B 原子前后的能带图(图 2)和态密度图(图 3)得到如下解释: 其中 D_1 峰主要是来自 O-2p(上价带部分) \rightarrow Zn-4s 轨道间的电子跃迁, 即从价带的 Γ 点处直接跃迁到导带的 Γ 点处; D_2 峰的形成主要源于 Zn-3d \rightarrow O-2p 轨道间电子的跃迁; D_3 峰来自 O-2p(下价带部分) \rightarrow Zn-4s 的电子跃迁, 由于电子从下价带部分直接跃迁到导带比较困难, 所以该峰比较弱; D_4 峰主要来自 O-2s \rightarrow Zn-3d 轨道间的电子跃

迁. 吸附 B 原子后, 介电函数虚部发生了变化, 介电峰向高能方向略有偏移, 同时原本位于 8.27 eV 位置的介电峰 D_3 消失, D_1 峰值极度减弱, D_2 峰略微增强. 这些现象主要是由于 B 原子发生吸附后改变了 ZnO(0001) 表面层的结构, 并且 B 原子与相应的 O 原子发生强烈的相互作用引起的. 图 4(b) 给出了 B 吸附前后 ZnO(0001) 表面的光吸收谱, 与介电峰的情形颇为类似, 几个吸收峰均向高能级方向有所移动, 除了能量最高的吸收峰变化不大外, 位于红外-可见光部分的第一个吸收峰明显减弱, 同时位于紫外区域的第二个吸收峰极度加强, 虽然第三个吸收峰在 B 吸附后消失不见, 但从总体上看, B/ZnO(0001) 吸附体系较吸附前对紫外光的吸收能力显著增强, 对红外-可见光区的吸收能力有所减弱. 对比能带图(图 2)和态密度图(图 3)可以得到解释, 这同样是吸附原子 B 与其下部 O 原子之间的强烈相互作用造成的.

4. 结 论

采用基于 DFT 的总体能量平面波超软赝势方法并结合 GGA, 计算了 ZnO(0001) 清洁表面吸 B 原子后的吸附能、能带结构、电子态密度和光学性质. 结果表明: B 原子吸附在 ZnO(0001) 表面 T_4 位最为稳定. 发生吸附后, B/ZnO(0001) 吸附体系表面带隙有所减小, 这主要是由于 B-2p 态的引入造成的; 另外, 表面态的组成也随之发生了变化, 除了先前的 Zn-4s 态和 O-2p 态以外, 又增加了 B-2p 态; 其 n 型导电特性也在一定程度上有所减弱. 同时, 该吸附体系对紫外光的吸收能力显著增强, 这主要是由于 B 原子发生吸附后改变了 ZnO(0001) 表面层的结构, 并且与相应的 O 原子发生强烈的相互作用引起的.

- [1] Fan X F, Zhu Z X, Soon O Y, Lu Y M, Shen Z X, Kuo J L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 121121
- [2] Vaithianathan V, Lee B T, Kim S S 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043519
- [3] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, Zhao D T, Liu J L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252102
- [4] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, Zeng Y J, Zhao B H, Zhu L P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3134
- [5] Wang Z J, Song L J, Li S C, Lu Y M, Tian Y X, Liu J Y, Wang L Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 2710
- [6] Xiong W, Zhao H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1061 (in Chinese) [熊 稳、赵 铎 2007 物理学报 **56** 1061]
- [7] Chang Y L, Zhang Q F, Sun H, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 (in Chinese) [常艳玲、张琦锋、孙 晖、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 2399]
- [8] Yang J J, Fang Q Q, Wang B M, Wang C P, Zhou J, Li Y, Liu Y M, Lü Q R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1116 (in Chinese) [杨景景、方庆清、王保明、王翠平、周 军、李 雁、刘艳美、吕庆荣 2007 物理学报 **56** 1116]
- [9] Cao Q, Li X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1572 (in Chinese) [曹琦、李相银 2004 物理学报 **53** 1572]
- [10] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L, Gao H, Wang Y X, Liu Y C, Zhang J Y, Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田、肖芝燕、张伟力、高 红、王玉玺、刘益春、张吉英、许 武 2003 物理学报 **52** 740]
- [11] Stolt L, Hedstrom J, Kessler J, Ruckh M, Velthaus K O, Schock H W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 597
- [12] Wacogne B, Roe M P, Pattinson T J, Pannell C N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1674
- [13] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [14] Ryu Y R, Kim W J, White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **19** 419
- [15] Zhou X, Wang S Q, Lian G J, Xiong G C 2006 *Chin. Phys.* **15** 999
- [16] Yan Y H, Hou X, Gao H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 446 (in Chinese) [袁艳红、侯 洵、高 恒 2006 物理学报 **55** 446]
- [17] Wang F F, Cao L, Liu R B, Pan A L, Zou B S 2007 *Chin. Phys.* **16** 1790
- [18] Liu X C, Shi E W, Chen Z Z, Zhang H W, Zhang T, Song L X 2007 *Chin. Phys.* **16** 1770
- [19] Grossner U, Gabrielsen S, Borseth T M, Grillenberger J, Kuznetsov A Y, Svensson B G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2259
- [20] Endo H, Sugibuchi M, Takahashi K, Goto S, Sugimura S, Hane K, Kashiwaba Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 121906
- [21] Allen M W, Durbin S M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 122110
- [22] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. : Condens. Matter.* **14** 2717
- [23] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [24] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [25] Karzel H, Potzel W, Köfferlein M, Schiessl W, M. Steiner, Hiller U, Kalvius G M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11425
- [26] Michaelides A, Ranea V A, Andres P L, King D A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075409
- [27] Taylor C D, Wasileski S A, Filhol J S, Neurock M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 165402

- [28] Nishidate K, Yoshizawa M, Hasegawa M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035330
[29] Li Q, Fan G H, Xiong W P, Zhang Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4170 (in Chinese) [李琦、范广涵、熊伟平、章勇 2010 物理学报 **59** 4170]
[30] Shen X C 1992 *Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(第二版)(北京:科学出版社)]

Electronic structure and optical property of Boron adsorption on wurtzite ZnO(0001) surface*

Zhang Yu-Fei Guo Zhi-You[†] Cao Dong-Xing

(*Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China*)

(Received 22 June 2010; revised manuscript received 2 October 2010)

Abstract

The geometrical structure of clean ZnO(0001) surface and B/ZnO(0001) adsorption system are optimized by using the ultra-soft pseudopotential method of total-energy plane wave based on the density functional theory. Adsorption energy, band structure, density of states and optical properties are calculated and discussed in detail. The results reveal that the T_4 site is the most stable adsorption site of ZnO(0001) surface. After a B atom is adsorbed on T_4 site, the surface band gap narrows down and the surface state changes a lot, the n-type conduction characteristic is weakened. As for the optical properties, we can find that the absorbing ability of ZnO(0001) surface to ultraviolet light is obviously enhanced after the B atom has been adsorbed on the T_4 site of ZnO(0001) surface.

Keywords: ZnO(0001) surface, B adsorption, electronic structures, optical property

PACS: 68.35.B-, 68.43.-h, 73.61.Ga, 78.68.+m

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60877069) and the Science and Technology Key Program of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2008B010200041, 2007A010500011).

[†] Corresponding author. E-mail: guozy@sclu.edu.cn