

H 吸附诱发 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的金属化

刘亚明¹ 戴宪起^{2*} 姚树文³ 侯振雨³¹河南科技学院机电学院, 河南 新乡 453003; ²河南师范大学物理与信息工程学院, 河南 新乡 453003;³河南科技学院化学化工学院, 河南 新乡 453003)

摘要: 采用基于广义梯度近似的投影缀加平面波赝势和周期性边界条件的超晶胞模型, 用第一原理方法计算并分析了 H 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面上的吸附能、态密度和能带结构. 结果表明: 1) H 单原子吸附时, H 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面上的吸附(用 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H 表示)只形成 OH 原子团, 没有 ZnH 出现; 面上剩余的 Zn 悬挂键导致此面显示出很强的金属性. DOS 和能带分析显示导带(CB)底的 Zn 4s 态得到电子, 向下移动导致价带导带在禁带中出现交叠, 呈现明显金属化. 2) 双 H 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面上的吸附用 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H 表示, 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H 吸附面上, 2H 分别吸附在 O、Zn 上, 饱和了面上的两个悬挂键, DOS 和能带分析显示 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H 吸附面与清洁 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面大致相同, 均为绝缘面.

关键词: 第一原理; 金属化; ZnO; H 吸附

中图分类号: O641; O649; O647

Adsorbed-H Induced Metallization of ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface

LIU Ya-Ming¹ DAI Xian-Qi^{2*} YAO Shu-Wen³ HOU Zhen-Yu³¹School of Mechanics and Electronics, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, Henan Province, P. R. China;²College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453003, Henan Province, P. R. China;³School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, Henan Province, P. R. China)

Abstract: The adsorption energy, density of states (DOS) and band structure of H on a ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface were studied using the first-principles projector-augmented-wave (PAW) method based on density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) and the supercell model. It was found that: 1) For H adsorbed on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) (denoted ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H) only the OH group was formed and the ZnH species was not detected. The unoccupied Zn 4s electronic state receives an electron and renders the surface metallic. DOS and the band structure show that the Zn 4s electronic state in the conduction band (CB) receives electrons and migrates toward the forbidden band so that overlapping of the CB and valence band (VB) below the Fermi level is observed. 2) When 2H are adsorbed, the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) is denoted ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H. On the surface of ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H two Hs are adsorbed separately on Zn and O and the two dangling bonds on the surface are saturated. The analysis of DOS and band structure of the ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H surface shows that it is the same as a clean ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface and that both are insulating surfaces.

Key Words: First-principles; Metallization; ZnO; H adsorption

II-VI 族氧化物半导体 ZnO 是一种宽带隙 *n* 型半导体, 它的低介电常数、高化学稳定性、及优良的光电、压电等特性, 使其在半导体技术的诸多领域中

有着极为广阔的应用前景^[1-3]. 自然界中 ZnO 稳定存在的晶形为六角纤锌矿型结构, 四个主要低密勒指数支配面分别是(000 \pm 1)极性面, (10 $\bar{1}$ 0)和(11 $\bar{2}$ 0)两

Received: July 2, 2008; Revised: August 15, 2008; Published on Web: October 6, 2008.

*Corresponding author. Email: xqdai@henannu.edu.cn; Tel: +86373-3326151.

国家自然科学基金(60476047)和河南省高校科技创新人才支持计划(2008HASTLT030)资助

个非极性面. 近 10 年来, H_2 、 CO 、 NH_3 等无机小分子在这些面上的吸附受到广泛关注^[4-7], 由于 H_2 的吸附往往和一些重要的化工过程有紧密联系, 如甲醇的气体合成等, 因此 H_2 的吸附更是研究热点. 通常情况下 ZnO 晶体沿最稳定的 $(10\bar{1}0)$ 面解理^[8,9], 此面由相同数目的 Zn、O 原子组成, 并且 Zn 和 O 原子形成的二聚体沿 $[000\pm 1]$ 方向排列 (见图 1), 相邻二聚体由浅沟 (trench) 隔开.

Yin 等^[6]利用扫描显微镜 (STM) 和扫描隧道谱 (STS) 研究 ZnO $(10\bar{1}0)$ 面发现, H 在此面上吸附后形成一层排列整齐的吸附层, 与清洁面相比室温下的 $I(V)$ 曲线呈指数增长, 显示出 H 吸附后的 ZnO $(10\bar{1}0)$ 面导电性增强, 表现为金属化 (metallization). 这与我们通常所理解的 H 吸附饱和了表面的悬挂键, 减弱了其导电性能截然不同. 根据我们的调研, 目前还未见有关 H 吸附诱发的表面金属化的研究, 在本文中将对这个问题进行系统的第一原理总能计算和 DOS 及能带结构分析.

1 计算模型与方法

在密度泛函理论 (DFT)^[10,11] 框架下交换关联项使用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函形式^[12], 外层电子与内层原子芯核的相互作用用投影扩充波 (PAW)^[13], 平面波能量截断取 400 eV, k 点选取 gamma-centered $12\times 12\times 8$ 和 $4\times 4\times 1$ 模式, 分别对应体材料优化和以后的吸附体系. Zn-3d4s 和 O-2s2p 电子当作价电子处理. 具体计算采用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP)^[14,15], 此程序包已成功应用于无机气体小分子-半导体表面和金属表面的相互作用研究^[16,17]. 原子结构优化中的总能收敛性判据为 10^{-5} eV, Hellmann-Feynman 原子力的收敛判

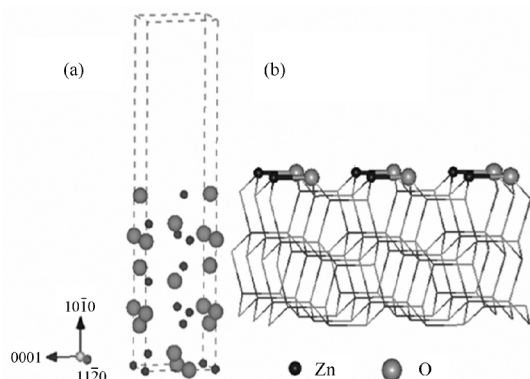


图 1 ZnO $(10\bar{1}0)$ 非极性面的超晶胞 (a) 和侧视图 (b)
Fig.1 Supercell (a) and side view (b) of the ZnO $(10\bar{1}0)$ non-polar surface

据为 $0.002 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$, 所有晶格结构均通过最小化 Feynman 力得到完全弛豫^[18].

计算中用来模拟 ZnO $(10\bar{1}0)$ 面的超晶胞选用 $p(1\times 1)$ 结构的 6 层共 12 个原子 (见图 1), 真空层厚度取为 1.5 nm^[19], 测试显示增加原子层厚度 (如 8 层或 10 层) 引起的总能变化均小于 $0.5 \text{ meV}\cdot\text{atom}^{-1}$.

优化 ZnO 晶格结构得到 $a=0.3279 \text{ nm}$, $c=0.5291 \text{ nm}$, $u=0.3807$, 与实验值^[20] $a=0.3250 \text{ nm}$, $c=0.5207 \text{ nm}$, $u=0.3825$ 及其他第一原理计算^[20] 结果 $a=0.3282 \text{ nm}$, $c=0.5291 \text{ nm}$, $u=0.3792$ 误差均在 2% 以内. 下面的计算均采用理论优化好的晶格常数.

2 结果与分析

2.1 ZnO 晶体的 DOS 和能带结构

图 2 所示为 ZnO 晶体的 DOS 和能带结构. 从 DOS 图可以看出: 未参与成键的 O 2s 电子态位于费米能级下 -18 eV 处; ZnO 的价带 (valence band, VB) 由两部分组成: 位于 -3 eV 到费米能级的 O 2p 电子态占据价带顶, Zn 3d 电子态和部分 O 2p 的混合态共同占据 -7 到 -3 eV 的价带; 从 0.9 到 9.4 eV 的导带 (conductive band, CB) 则直接显示出 Zn 4s 电子态的特性. 从能带结构我们得到的带隙仅为 0.91 eV, 与其他理论计算结果一致^[21]. 由于计算中采用的 DFT 是一个基态理论, 无法计算激发态, 导致计算值远远小于实验值的 3.34 eV. 由于 Zn 4s 能级和 O 2p 能级相距很近, Zn 4s 和 O 2p 电子间很容易出现电荷转移.

2.2 单 H 吸附的 ZnO $(10\bar{1}0)$ 面

ZnO $(10\bar{1}0)$ 非极性表面是由浅沟隔开的 Zn-O 二聚体沿 $[000\pm 1]$ 方向规则排列而成. 而在 ZnO 晶体中每个 Zn、O 原子周围有四个配位 O、Zn 原子呈四面体结构. 在形成表面时, 每个原子的一个键被打断, 于是在 ZnO $(10\bar{1}0)$ 的 $p(1\times 1)$ 面上出现两个悬挂

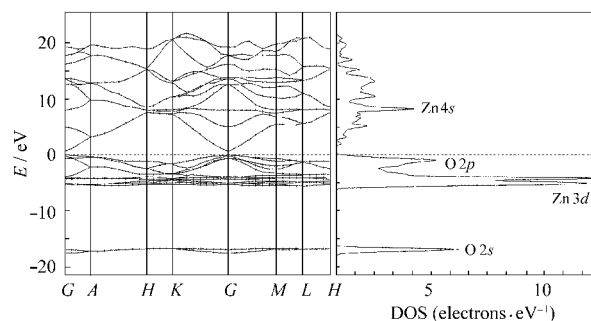


图 2 ZnO 晶体的能带结构和 DOS
Fig.2 Band structure and DOS of the ZnO bulk

表 1 H 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面上不同位置的吸附能 E_{ad} 和垂直距离 D

Table 1 The adsorption energy E_{ad} and vertical distance D of the H adsorbed on different sites of ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface

Adsorption configuration	E_{ad}/eV	D/nm
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-OH	3.23	0.091
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-ZnH	1.64	0.122

键. H 原子在此面上的吸附有两个高对称吸附位置, 即 Zn 和 O 的顶吸附位, 吸附构型分别表示为 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-ZnH 和 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-OH(见表 1).

在 H 覆盖度为 0.5 的吸附下, 即每个 $p(1\times 1)$ 面吸附一个 H 原子, 表示为 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H. 首先计算了 H 在两个高对称吸附位置的能量差异. 底层的 4 层 ZnO 原子在优化好后固定其位置, 只留下上面的两个原子层和吸附的 H 原子自由弛豫. 吸附能定义采用 $E_{ad}=E_{slab}+E_{ad-H}-E_{H/ZnO}$, 其中 E_{slab} 是模拟表面的完全弛豫的 ZnO 超晶胞的总能量, E_{ad-H} 是一个自由 H 原子的能量, $E_{H/ZnO}$ 是 H 吸附后体系的总能量. 考虑到实验条件下, ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面上吸附的 H 原子是由热钨探针(约 2000 °C)分解 H_2 而得, 本文中单个 H 原子能量 E_{ad-H} 的计算通过总能量计算得到, 计算中考虑自旋极化与未考虑自旋极化的计算结果分别为 -13.558 eV 和 -13.590 eV, 均与实验值^[22]-13.606 eV 吻合, 计算所采用的超级原胞为边长 1.0 nm 的正方体, 一个 H 原子放置于体心位置处. 单 H 和双 H 吸附分别对应开、闭壳层. 对于开、闭壳层体系吸附原子的计算, 分别采用考虑自旋极化与未考虑自旋极化得到的数据更接近于真实值^[23]. 本文以下的计算中单 H 吸附时采用考虑自旋极化, 双 H 吸附采用未考虑自旋极化值. 两个不同吸附位置的总能量和 H 原子距离表面的垂直距离(用 D 表示)在表 1 中给出. 从中可

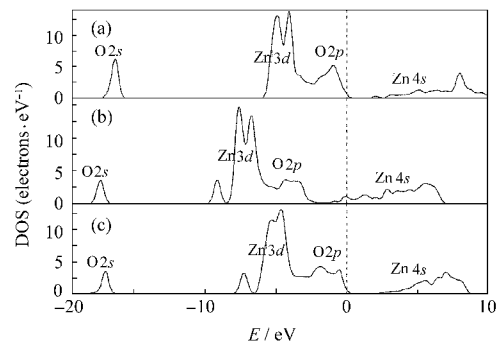


图 3 清洁 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面(a), 单 H 吸附(b)和双 H 吸附(c)面的 DOS

Fig.3 DOS of the clean ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface (a), one H-adsorbed (b) and 2H-adsorbed (c) surfaces

以清楚看出最稳定的吸附位置是 O 顶位, 形成 OH 原子团的吸附比在 Zn 顶位的吸附能高出 1.59 eV. Wang 等^[24]的高分辨电子能量损失谱(HREELS)显示 H 存在下的 ZnO 面只形成 OH 原子团, 而没有 ZnH 出现.

由于 H 的吸附, ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H 面的 DOS(见图 3b)显示, 在禁带中出现电子态, 这主要是由于导带底 Zn 4s 态得到电子, 向下移动导致, 从图上显示为高度的明显下降; 同时 O 2p 电子态也向远离费米能级方向出现一个水平小移位, 峰高无显著变化. 能带结构(图 4a)则直接显示出导带扩散到费米能级之下, 和价带出现交叠, 表现出和金属的能带结构类似. 单个 H 原子的吸附引入一个 1s 电子和表面的 O 原子悬挂键成键后, 在表面只剩下一个由 Zn 4s 电子占据的半满能级, 导致表面呈现出 Zn 的金属性. Yin 等^[6]利用 STM 和 STS 研究表明, 与洁净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面相比, H 吸附后的 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面上形成一层排列整齐的 H 吸附层; 室温下 $I(V)$ 曲线呈指数增长, 导电性明显增强, 显示出 H 吸附引起 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H

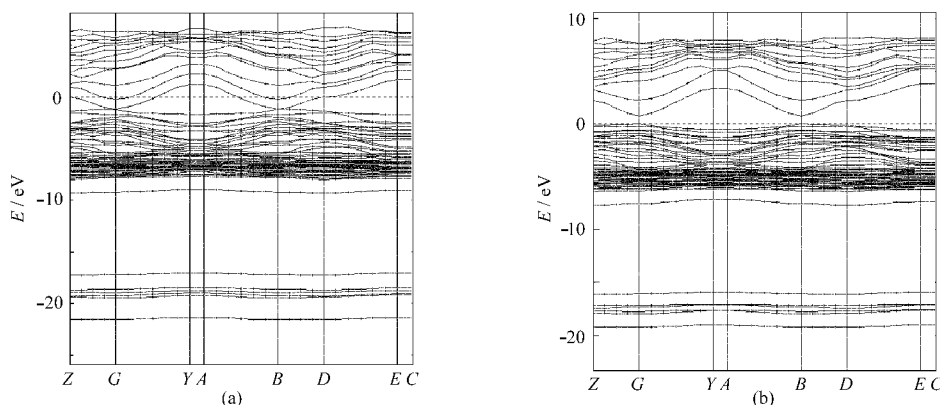


图 4 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H(a)和 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H(b)面的能带结构

Fig.4 Band structures of ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H (a) and ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H (b) surfaces

面明显金属化.

2.3 双 H 吸附的 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面

在富 H 环境中, H 的覆盖度能达到 1, 即每个 $p(1\times 1)$ 面有两个 H 吸附(表示为 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H). 采用前面的计算公式得此吸附构型的吸附能为 7.04 eV. 从 DOS(图 3)中可以清晰看出 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H 面的态密度(图 3c)和清洁表面(图 3a)大体相似, 导带对应于 Zn 4s 电子态, 费米面下 2 eV 处的态峰主要是 O 2p 电子. 图 4b 显示 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H 能带结构和清洁 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面(图 2)类似.

由于单 H 吸附引入的一个电子只能饱和表面一个悬挂键, 因此剩余的 Zn 键显示出很强的金属性. 对应于双 H 吸附, 引入两个 H 1s 电子, 表面上的两个悬挂键被恰好完全饱和, 因此, ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H 又显示出原来的绝缘性.

3 结 论

采用第一原理方法研究了 H 原子在 ZnO 最稳定非极性面的吸附. 总能计算显示, 在较低覆盖度下, H 只与表面的 O 原子悬挂键结合, 形成 OH 原子团, 没有 ZnH 出现; O 悬挂键饱和后, 剩下的 Zn 4s 电子导致 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H 表面呈现很强的金属性. 在富 H 环境中, 每个 $p(1\times 1)$ 面单元吸附两个 H 原子, 分别在 O 和 Zn 顶位吸附, 对应于面上的两个悬挂键均被饱和, ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H 面显示出和清洁表面一样的绝缘性. DOS 和能带结构的分析更加直观地证实了上述结论. 本文结论与文献报道一致.

References

- Pearnton, S. J.; Norton, D. P.; Ip, K.; Heo, Y. W.; Steiner, T. *Prog. Mater. Sci.*, **2005**, *50*: 293
- Zhong, L. W. *J. Phys.-Condens. Matter*, **2004**, *16*: R829
- Xiong, W.; Zhao, H. *Acta Phys. Sin.*, **2007**, *56*: 1061 [熊 稳, 赵 铎. 物理学报, **2007**, *56*: 1061]
- Martins, J. B. L.; Longo, E.; Salmon, R. O. D.; Espinoza, V. A. A.; Taft, C. A. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *400*: 481
- Lindsay, R.; Gutierrez-Sosa, A.; Thornton, G.; Ludviksson, A.; Parker, S.; Campbell, C. T. *Surf. Sci.*, **1999**, *439*: 131
- Yin, X. L.; Birkner, A.; Hänel, K.; Löber, T.; Köhler, U.; Wöll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*: 1477
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*: 3865
- Olga, D.; Lynn, A. B.; Ulrike, D. *Surf. Sci.*, **2002**, *51*: 201
- Liu, Y. M.; Dai, X. Q.; Yao, S. W.; Hou, Z. Y. *J. Zhengzhou Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, **2008**, *41*: 83 [刘亚明, 戴宪起, 姚树文, 侯振雨. 郑州大学学报(理学版), **2008**, *41*: 83]
- Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, *136*: B864
- Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, *140*: A1133
- Wang, J.; Johnson, E.; Burghaus, U. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *410*: 131
- Bloechl, P. E. *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*: 17953
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*: 558
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6*: 15
- Yan, Y.; Al-Jassim, M. M. *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*: 235406
- Chen, X.; Chen, W. B.; Shang, X. F.; Tao, X. M.; Dai, J. H.; Tan, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(6): 861 [陈 鑫, 陈文斌, 尚学府, 陶向明, 戴建辉, 谭明秋. 物理化学学报, **2007**, *23*(6): 861]
- Wei, S. Y.; Wang, Z. G.; Yang, Z. X. *Chin. Phys. Lett.*, **2007**, *24*: 800
- Dai, X. Q.; Ju, W. W.; Wang, G. T.; Xie, M. H. *Surf. Sci.*, **2004**, *572*: 77
- Mayer, B.; Marx, D. *Phys. Rev. B*, **2003**, *67*: 035403
- Ren, C. Y.; Chious, S. H.; Hsue, C. S. *Phys. B*, **2004**, *349*: 136
- Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular structure and molecular spectra IV: constants of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1979: 123-125
- Meyer, B.; Marx, D. *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*: 235420
- Wang, Y.; Mayer, B.; Yin, X.; Kunat, M.; Langenberg, D.; Traeger, F.; Birkner, A.; Wöll, C. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *95*: 266104