

Ag Incorporation on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface: First Principles Study

Hongduo Hu¹, Lanli Chen^{1,2}

¹Department of Electronics and Information Engineering, Hubei Engineering Institute, Huangshi

²Key Laboratory for Optoelectronics and Communication of Jiangxi Province, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang

Email: chenlanli@126.com

Received: Aug. 10th, 2014; revised: Aug. 25th, 2014; accepted: Aug. 27th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Based on the density function theory, we have performed first principles calculations of energetic stability and conductive properties and electronic structure of Ag incorporation on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface, and after calculations, we have analyzed the relaxation of the structure and formation energy of Ag incorporation on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface at different layers. Our results show that compared with pure ZnO (10 $\bar{1}$ 0), there is an obvious effect on the relaxation of the structure for Ag incorporation on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface. Simultaneously, we found that the formation energy of the Ag incorporation on the first layer is the lowest in all cases. Therefore, Ag incorporation on the first layer is the most stable, which indicates that Ag atom prefers to collect in the surface layer instead of the bulk. And we found that the system for Ag incorporation on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface demonstrates as p-type, which is in favor of fabricating p-type material. However, the ionization of Ag incorporation on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface is much higher, which hinders the electronic ionize.

Keywords

Incorporation, First-Principles, Electronic Structure, ZnO Surface

Ag嵌入ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的第一性原理研究

胡宏锋¹, 陈兰丽^{1,2}

¹湖北工程职业学院信息工程系, 黄石

²江西科技师范大学江西省通信与光电子重点实验室, 南昌
Email: chenlanli@126.com

收稿日期: 2014年8月10日; 修回日期: 2014年8月25日; 录用日期: 2014年8月27日

摘要

基于密度泛函理论, 采用第一性原理计算了Ag嵌入ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面的几何结构和导电性以及电子结构, 分析了Ag掺杂ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面的表面结构弛豫和Ag嵌入ZnO(10 $\bar{1}$ 0)不同层的形成能情况。计算结果表明: 和纯净ZnO(10 $\bar{1}$ 0)相比, Ag嵌入ZnO(10 $\bar{1}$ 0)受结构弛豫影响比较明显。同时发现, Ag嵌入ZnO(10 $\bar{1}$ 0)第一层的形成能最低, 因此, Ag嵌入在第一层的情况最稳定, 这表明Ag原子更容易集中在表面层, 而不是占据体内位置。通过对纯净和掺杂体系的态密度图分析发现, Ag嵌入ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面表现为p型特征, 有利于p型的制备。然而, Ag嵌入ZnO(10 $\bar{1}$ 0)第一层的离化能较高, 不利于p型导电。

关键词

嵌入, 第一性原理, 电子结构, ZnO表面

1. 引言

ZnO 光电材料因具有广泛应用领域而受到高度重视。然而, 随着研究的进一步深入, 发现获得高质量稳定的 p 型 ZnO 一直处于瓶颈状态。主要是由于纯净 ZnO 表现为 n 型特征, 而由于自补偿作用、高离化能, 以及低的溶解度, 导致 p 型 ZnO 薄膜的制备相对困难[1]。因此, 很多研究组采用很多不同的方法去解决这个问题。首先, 很多研究组采用单掺的方法得到 p 型 ZnO。例如: Ag[2]和 N[3]。后来很多的研究小组将问题推向对表面的研究。Tae[4]等人研究发现 Ag 原子掺入 ZnO 表面中, Ag 原子占据 Zn 形成施主能级, 而且这种掺杂方式可以改变 ZnO 薄膜材料的光电性质。Fan[5] [6]等人发现 Ag 掺杂 ZnO 薄膜可以制备压敏电阻、光催化剂和低辐射涂层。Xue[7]等人报道采用射频反应磁控溅射计算在玻璃衬底上制备 Ag 掺杂 ZnO 薄膜材料。研究发现 Ag 掺杂对 ZnO 薄膜使得光吸收边向短波长方向移动, 但随着 Ag 浓度的增加又转向长波方向。Duan[8]等人通过制备 Ag 掺杂 ZnO 薄膜发现, ZnO 薄膜与 Ag 相互作用会产生等离子体共振, 使得 Ag 的局域场的强度急剧增强从而使得 ZnO 薄膜的紫外发光效应增强。正由于 Ag 掺杂 ZnO 薄膜可以得到很多奇特的功能, 所以一直是人们研究的热点之一[9]。但是, 由于现阶段的工艺条件的限制, 纯净 ZnO 的表面难以制备, 而且其稳定性难以保证, 从而使得 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的作用机理研究甚少。

本文采用第一性原理基于密度泛函理论从理论上对 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的几何结构和电子结构进行了优化计算。计算结果得到了 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的结构弛豫和该表面的导电性能。通过对 Ag 原子在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面不同嵌入位置的形成能进行对比分析, 得出了 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的导电机理。

2. 计算方法和计算模型

所有的计算工作都是基于密度泛函理论的第一性原理计算程序即在 Vienna Abinit Simulation Package (VASP)[10] [11]代码采用密度泛函理论。采用的交换关联势为广义梯度近似(GGA)。计算参数设置情况: 对表面布里渊区的用 Monkhotst-Pack 方法取 $4 \times 4 \times 1$ K 点进行积分, 平面波的截断能为 400 eV。所有的原子全部弛豫直到原子之间的力低于 0.01 eV/Å 计算停止。所有的计算最下面 2 层 ZnO 分子固定, 再进

行弛豫。通过第一性原理在总能最小的情况选择最优化结构。为了得到可靠的结果，在结构优化基础上进行静态计算。

在本文中，我们首先构建了 2×2 的 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面。纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面用一块由 6 层 ZnO 组成的薄片(slab)来模拟。薄片由包含 24 个 ZnO 分子(每层 4 个)的原胞沿平行于表面的方向无限周期性展开而得，薄片上方有 10 Å 的真空，以消除平板两端表面之间的相互作用。如图 1 所示。其中，第一层、第二层、三层、四层、五层以及六层分别标有 1、2、3、4、5、6。第一层为表面层；第二层、第三层、第四层为中间层；在这里，第五层和第六层固定，并且模拟为它们处于最优位置的块体环境。而其它四层是完全弛豫。Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面位置如图 1 所示。Ag 掺杂在第一层(如 A 位置)即为模型 1(model 1)；Ag 掺杂第二层(如 B 位置)记为模型 2(model 2)；Ag 掺杂第三层(如 C 位置)记为模型 3(model 3)；Ag 掺杂第四层(如 D 位置)记为模型 4(model 4)。

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

弛豫后，表面二聚体出现较大扭曲(如图 2 所示)。计算结果如表 1 所示，结合表 1 和图 2 发现：和纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面相比，Ag 嵌入在第一层时的 Zn-O 键长大约为 1.939 Å 比纯净中的 Zn-O 键要长。Zn-O-Zn 和 O-Zn-O 的键角比纯净的要小，呈现出压缩状态。对于 model 2，Ag 掺杂在第二层时的 Zn-O 键长大约为 1.864 Å，和纯净中的 Zn-O 键要相差不大。而 Zn-O-Zn 的键角减小得比较多。对于 model 3，Zn-O 键长为 1.861 Å，O-Zn-O 键角为 105.006°，Zn-O-Zn 键角为 113.003°。其中键长变短，而 O-Zn-O 键

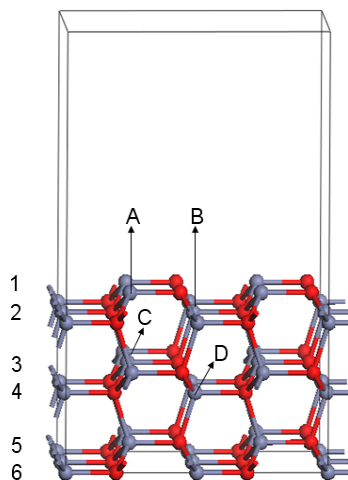


Figure 1. The models of Ag incorporation at different sites on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface .

图 1. Ag 嵌入在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的不同位置的模型

Table 1. Calculation structural parameters of various models

表 1. 各种模型的计算的结构参数

Configuration	Pure	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4
$d_1/\text{Å}$	1.867	1.939	1.864	1.861	1.877
$\psi_1/^\circ$	102.422	101.073	102.850	105.006	101.949
$\psi_2/^\circ$	117.903	115.837	113.654	113.002	108.389

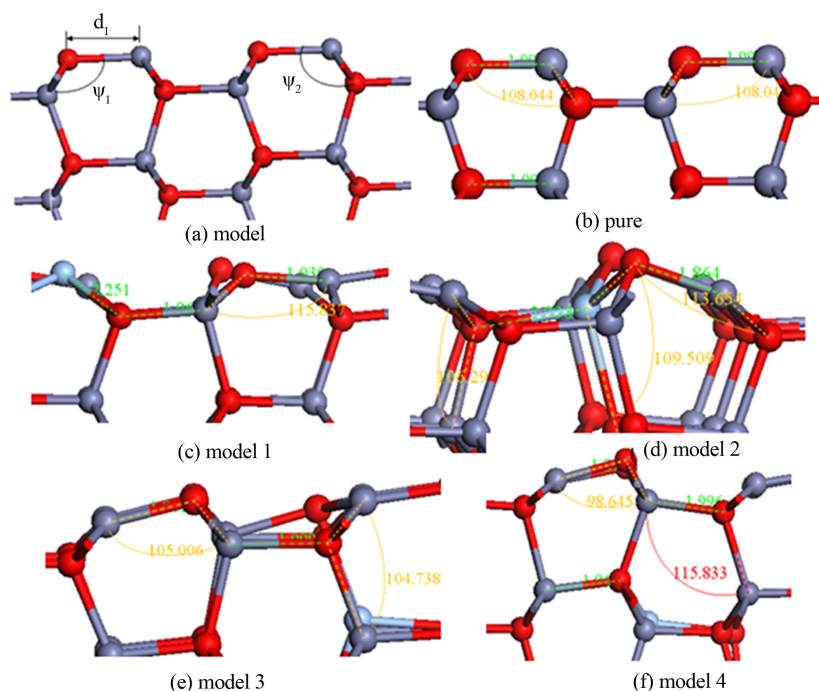


Figure 2. The relaxation structure of Ag incorporation at different site on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface

图 2. Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面不同位置的弛豫结构图

角变大, Zn-O-Zn 键角变小。而对于 model 4, 和纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面相比, Zn-O 键的键长相对来说变长, 键角都变小。

从以上分析以及图 2 中我们发现: Ag 嵌入到 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面的表面层时对晶格畸变影响较大, 而嵌入到中间层时晶格畸变影响较小。这个弛豫发生明显的变化主要归因于量子杂化效应和库仑作用。在形成 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面时, 在表面处的 Zn 和 O 都构成悬挂键。由于能量遵循能量最低的原则, 所以表面的悬挂键进行重新组合。从而, 表面氧原子轨道杂化类型为 p^3 , 导致氧原子向体外移动; 而 Zn 原子杂化类型为 sp^2 , 导致 Zn 原子向体内移动。此外, 由于表面的 Zn 原子和 O 原子的电负性的差别很大, 从而使得在表面发生电子的转移, Zn 原子的悬挂键电子向 O 原子转移, 导致两原子之间的库能作用增强, 使得表面发生收缩, 从而发生很大扭曲。

3.2. 功函数

图 3 为 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面不同位置时的静电势。从图中, 我们发现, 随着 Ag 嵌入到近表面层, 静电势具有独特的特性, 并且在 model 1 中有很大的变化, 这主要是由于表面弛豫引起的。同时, 我们发现静电势沿着表面向下弯曲, 这表明 Ag 原子嵌入之后, 有一定的内部电荷向表面转移。功函数的计算公式为:

$$\phi = x - \varepsilon_F \quad (1)$$

其中, ϕ 为功函数, x 是真空静电势, ε_F 为费米能级。如表 2 所示, 我们计算所得的纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面的表面功函数为 5.350 eV。这与实验值为 5.300 eV[12]相吻合。

对于 Ag 掺杂 ZnO 表面的不同位置的功函数如表 2 所示。从这里我们发现, 纯净 ZnO 表面的功函数比 Ag 掺杂 ZnO 表面的不同位置的功函数小, 而且当 Ag 嵌入在第一层时, 功函数值最大, 这说明 Ag 原

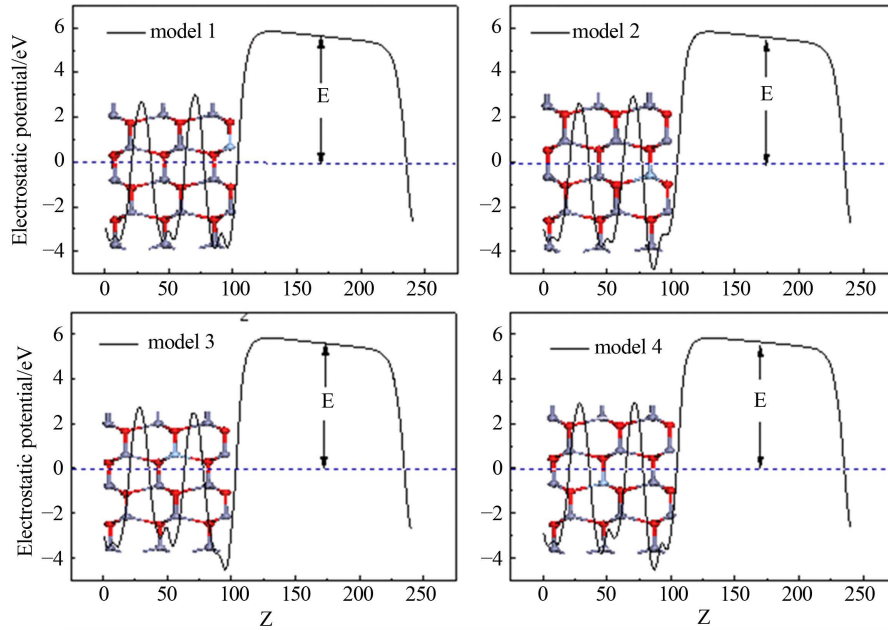


Figure 3. The electrostatic potentials of Ag incorporation on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface

图 3. Ag 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 表面嵌入不同位置的静电势

Table 2. The formation and ionization energy, and work function of Ag incorporation on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface

表 2. Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 表面的形成能、离化能和功函数

Configuration	Ionization energy/eV	Formation energy/eV	Work function/eV
Model 1	0.625	3.460	5.6013
Model 2	0.448	4.197	5.5831
Model 3	0.334	4.019	5.5950
Model 4	0.316	4.138	5.6285
Pure	-	-	5.3500
Ag doping bulk ZnO	0.346	4.216	-

子嵌入第一层时，电子很容易迁移到表面。

3.3. 形成能和离化能

为了进一步了解 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 表面的导电机制，我们计算了 Ag 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的不同位置的形成能。各种模型的形成能可以定义[13]为：

$$E_f = E_{total} - E_{slab} + \sum n_i \mu_i + qE_{VBM} \quad (2)$$

其中 E_{slab} 为含缺陷的模型的总能； E_{total} 为纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 表面的总能； n_i 是 i 元素的个数，当 i 加进体系时， n_i 为负；当替换时， n_i 为正； μ_i 是 i 的化学势； E_{VBM} 为纯净 ZnO 相对于价带顶的能量；为了保持稳定的 ZnO 表面，避免其他复合体的生成，应该满足以下关系式：

$$\Delta\mu_{Zn} + \Delta\mu_O = \Delta H_f^{ZnO} \quad (3)$$

$$2\Delta\mu_{Ag} + \Delta\mu_O = \Delta H_f^{Ag_2O} \quad (4)$$

$$2\Delta\mu_{\text{Ag}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta H_f^{\text{Ag}_2\text{O}_3} \quad (5)$$

其中 ΔH_f^{ZnO} , $\Delta H_f^{\text{Ag}_2\text{O}_3}$, $\Delta H_f^{\text{Ag}_2\text{O}}$ 分别为 ZnO, Ag_2O_3 以及 Ag_2O 的形成焓。

离化能为当缺陷 D 带电荷 q 时的形成能和当缺陷 D 带电荷 q' 时的形成能相等时的费米能级就是离化能。因此, 离化能可以这样计算[14] [15]。

$$\varepsilon_D(q/q') = [\Delta E(D, q) - \Delta E(D, q')] / (q' - q) \quad (6)$$

Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的不同位置的形成功能如表 2 所示。我们发现 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面时处于第一层时的形成功能小于掺杂在其他层的情况, 这表明嵌入在表面时的结构稳定, 而且 Ag 原子很容易掺杂进去。比较 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的几种情况发现, 从外层逐渐向内部时相应的形成功能逐渐增加, 并且逐渐接近于 Ag 掺杂块体 ZnO 的形成功能。因此, 我们可以得知: Ag 原子很容易占据 Zn 位并且掺到 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)的近表面, 并且在表面形成稳定结构。接着, 我们计算了嵌入体系的离化能。从表 2 中发现 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)第一层的离化能比掺杂在第三层的离化能高, 而比掺杂在第二层的离化能高很多。同时, 我们发现嵌入在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面第四层的离化能和 Ag 掺杂 ZnO 块体材料的离化能相近。因此, 我们得出结论: Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面很容易处于表面层, 但是离化能比较高, 不易离化, 这样阻碍了形成较稳定的 p 型导电材料。

3.4. 电子结构

图 4 给出了 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面以及纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的态密度图, 其中虚线为费米能级(E_F)。通过前面的研究[16]发现, 纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的价带顶主要有 O-2p 态电子决定, 而导带低主要由 Zn-4s 和 O-2p 共同作用。同时, 我们研究组[16]通过研究也发现: ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的态密度图反应出了明显的表面态。其中, O-2p 态电子逐渐向价带顶区域移动, 在表面构成成键态的表面态; 而 Zn-4s 态电子向导带底区域移动, 在表面构成了反键态的表面态, 因而, 由于价带顶向高能方向移动与导带底向低能方向移动的共同作用, 使得 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的带隙变窄, 这也是表面材料与块体材料态密度主要的区别。然而, 和纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面相比(如图 4 所示), 随着 Ag 嵌入到 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面, 费米能级逐渐由本征态移向 p 型状态转移。从这里得知, Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面表现为 p 型, 然而由于表面效应的存在使得表

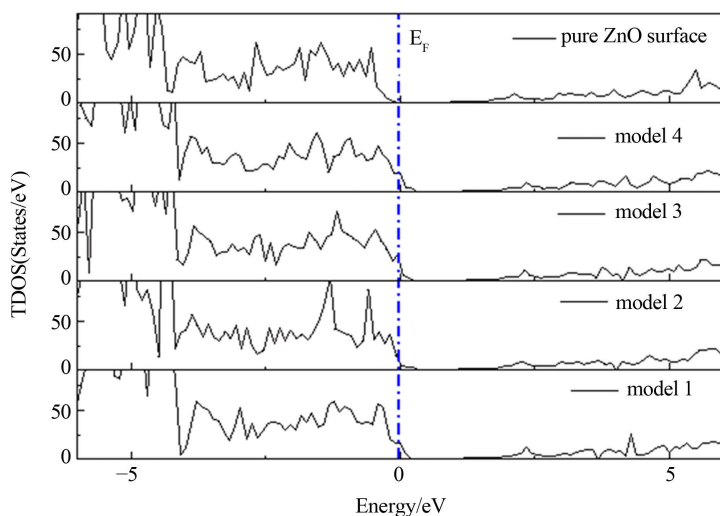


Figure 4. The density of states of Ag incorporation on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface
图 4. Ag 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面嵌入不同位置的态密度图

面的 Ag 原子离化能较大, 这样阻碍了制备 p 型 ZnO 材料。

4. 结论

本文通过第一性原理计算方法研究了纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)及 Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的晶格结构和导电性以及电子结构。通过和纯净 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面结构相比较, 发现, Ag 嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)使其结构发生较大变化。同时, 通过计算 Ag 原子嵌入 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面的形成能, 发现 Ag 原子在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)近表面位置最为稳定, Ag 原子处于表面层。而在中间原子的形成能接近于块体材料掺杂的形成能, 但处于表面的 Ag 原子不易离化, 导致制备 p 型 ZnO 的困难。通过本文的研究为实验上 Ag 掺杂 ZnO 薄膜材料提供有利的理论支持。

参考文献 (References)

- [1] Zeng, Y.J., Ye, Z.Z., Xu, W.Z., Li, D.Y., Lu, J.G., Zhu, L.P. and Zhao, B.H. (2006) Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 062107.
- [2] Wan, Q.X., Xiong, Z.H., Dai, J.N., Rao, J.P. and Jiang, F.Y. (2008) First-principles study of Ag-based p-type doping difficulty in ZnO. *Optical Materials*, **30**, 817-821.
- [3] Xu, W.Z., Ye, Z.Z., Zhou, T., Zhao, B.H., Huang, J.Y., et al. (2004) Low-pressure MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as the dopant source. *Journal of Crystal Growth*, **265**, 133.
- [4] Tae, H.K., Jin, J.P. and Sang, H.N. (2009) Fabrication of Mg-doped ZnO thin films by laser ablation of Zn: Mg target. *Applied Surface Science*, **255**, 5264-5266.
- [5] Fan, J. and Freer, R. (1995) The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, **77**, 4795-4800.
- [6] Gouvea, C.A.K., Wypych, F. and Moraes, S.G. (2000) Semiconductor-assisted Photodegradation of lignin, dye, and Kraft effluent by Ag-doped ZnO. *Chemosphere*, **40**, 427-432.
- [7] Xue, H., Xu, X.L., Chen, Y., et al. (2008) Influence of Ag-doping on the optical properties of ZnO films. *Applied Surface Science*, **255**, 1806-1810.
- [8] Duan, L., Lin, B.X. and Fu, Z.X. (2006) Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO Films by Ag doping. *Applied Physics Letters*, **88**, 232110-1-232110-232113.
- [9] Charton, C. and Fahland, M. (2003) Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 181-186.
- [10] Duan, L., Lin, B.X. and Fu, Z.X. (2006) Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping. *Applied Surface Science*, **88**, 232110-1-232110-232113.
- [11] Kresse, G. and Hafner, J. (1994) *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, **47**, 558.
- [12] Kresse, G. and Furthermuller, J. (1996) Efficiency of *ab-initio* total energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, **54**, 11169.
- [13] Lee, C.J., Lee, T.J., Lyu, S.C., Zhang, Y., Ruh, H. and Lee, H.J. (2002) Field emission from well aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature. *Applied Physics Letters*, **81**, 3648(1-3).
- [14] Xu, H., Zhang, R.Q. and Tong, S.Y. (2010) Interaction of O₂, H₂O, N₂ and O₃ with stoichiometric and reduced ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface. *Physical Review B*, **82**, 155326(1-6).
- [15] Yan, Y.F. and Wei, S.H. (2008) Doping asymmetry in wide-bandgap semiconductors: Origins and solutions. *Physica Status Solidi (b)*, **245**, 641-652.
- [16] 熊志华 (2008) ZnO 掺杂改性的第一性原理研究. 博士学位论文, 南昌大学, 南昌.