

# 分子吸附和表面缺陷对 ZnO 薄膜紫外探测的影响

苏蓓蓓<sup>1,2</sup>, 苏德发<sup>3</sup>, 桂青凤<sup>2</sup>

(1. 无锡科技职业学院 电子工程学院, 江苏 无锡 214028;

2. 扬州大学 物理科学与技术学院, 江苏 扬州 225002; 3. 重庆电讯职业学院, 重庆 402247)

**摘要:** 目的 研究分子吸附在不同的 ZnO 表面时,体系的稳定性、电子结构、紫外光吸收情况。方法 根据第一性原理密度泛函理论,首先对 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 分子分别吸附在完备的 ZnO 和具有氧空位的 ZnO 单层膜表面进行结构优化,然后分析不同体系的电子结构和光学性质。结果 通过吸附能可知,分子吸附有利于系统稳定性的提高,其中氧分子吸附最为明显;能带和态密度图显示,分子吸附有利于电子在导带和价带之间的跃迁;差分电荷密度图表明,分子吸附的所有体系都存在电子转移,吸附分子和薄膜之间存在相互作用;光吸收图显示,分子吸附的 ZnO 体系光吸收明显增强。水分子吸附在含氧空位的 ZnO 单层膜上时,体系具有较强的紫外吸收、较高的载流子浓度、较小的载流子有效质量以及较好的稳定性,是比较理想的紫外探测材料。结论 ZnO 单层膜中氧空位和实验环境中的氧气和水汽均能影响体系的紫外响。研究结果可为 ZnO 基薄膜紫外探测器的发展提供参考。

**关键词:** ZnO; 第一性原理; 紫外探测性质; 分子吸附; 表面缺陷; 紫外吸收

**中图分类号:** O471.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)12-0137-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.022

## Influence of Molecular Adsorption and Surface Defects on Ultraviolet Detection of ZnO Film

SU Bei-bei<sup>1,2</sup>, SU De-fa<sup>3</sup>, GUI Qing-feng<sup>2</sup>

(1. Department of Electronic Engineering, Wuxi Professional College of Science and Technology, Wuxi 214028, China;

2. College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China;

3. Chongqing Telecommunication Polytechnic College, Chongqing 402247, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the stability, electronic structure and the UV absorption of ZnO by surface molecular adsorption. **Methods** Based on first-principle calculations within density functional theory, we firstly optimized the structures of different ZnO systems. The systems included O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O molecules adsorbed onto the pure ZnO films and the ZnO films with oxygen vacancies. Then, we calculated the electronic structure and optical properties of different ZnO monolayers. **Results** By calculation of adsorption energy, we found that molecular adsorption was beneficial for improvement of stability of the systems. And the most obvious was oxygen molecular absorption. From the energy band and density of states figures, we found that molecular adsorption benefited the electron transition between valence band and conduction band, which could improve optical absorption. The figure of

收稿日期: 2015-08-13; 修订日期: 2015-09-07

Received: 2015-08-13; Revised: 2015-09-07

作者简介: 苏蓓蓓(1980—),女,江苏人,硕士,讲师,主要从事光电子技术研究。

**Biography:** SU Bei-bei (1980—), Female, from Jiangsu, Master, Lecturer, Research focus: photoelectron technology.

charge density difference indicated there was interaction between surface molecules because of charge transition between ZnO and surface molecules. Optical absorption figure displayed the improvement of optical absorption. By comparison, we suggested that water molecular adsorption on ZnO monolayer with oxygen vacancies was the best system because it had the stronger UV absorption, higher carrier concentration, smaller carrier effective mass and better stability. **Conclusion** The oxygen vacancies in the ZnO monolayer and the oxygen or water vapor in experimental environment influenced the UV response of ZnO. We hope our calculations could provide reference for the study on UV detector of ZnO films.

**KEY WORDS:** ZnO; first-principle calculation; UV detection properties; molecular adsorption; surface defect; UV absorption

紫外探测技术<sup>[1-3]</sup>在军事和民用领域具有广泛的应用。传统的紫外探测器主要是硅基材料,硅基紫外探测材料响应速度较慢,宽带隙半导体基的新型紫外探测材料由于对紫外光有很好的光响应和较高的化学稳定性以及热稳定性,引起了广泛的关注。在众多的宽带隙半导体中,ZnO 材料具有 3.37 eV 的较大带隙、较高的室温霍尔迁移率和激子束缚能 (60 meV)、无毒、抗辐射以及良好的热稳定性,是一种很好的紫外探测备选材料<sup>[4-5]</sup>。宽带隙和高比表面积有助于光响应,这对紫外探测都很有帮助。相比于块体材料,单层膜系统有更高的比表面积,由于量子限制效应,它具有更大的带隙,能够制备出多种新型 ZnO 基薄膜紫外探测器<sup>[6-11]</sup>。由于在 ZnO 薄膜的制备中氧空位很容易形成,氧气和水汽的吸附在紫外探测器的实际使用中也非常常见,因此研究关于薄膜表面的氧空位和氧气、水汽的表面吸附对 ZnO 基薄膜紫外探测性能的影响,具有非常重要的意义。Lee<sup>[12]</sup>的研究表明,氧气吸附增加了 ZnO 薄膜的紫外响应拖尾,对紫外探测性能不利。Reyes<sup>[13]</sup>认为氧空位的存在,使得 ZnO 薄膜的紫外响应拖尾进一步加大;实验还发现水汽浓度比较低的情况下,紫外响应<sup>[14-15]</sup>加速。此外,Li 等<sup>[16]</sup>发现低水汽浓度在有光照和无光照情况下对电流的影响不同,而氧气吸附会降低载流子的迁移率。因此,氧气、水汽吸附和氧空位对 ZnO 薄膜紫外探测性质影响的研究,有助于为新型紫外探测材料的开发提供指导,但目前此类研究还不充分。关于 ZnO 单层膜中的氧空位以及实验过程中环境中的氧气和水汽对其紫外响应影响的研究,可以为 ZnO 基薄膜紫外探测器的研制提供参考。

本文基于第一性原理的 CASTEP 软件,计算氧气、水分子分别吸附在完备的 ZnO 和具有氧空位的 ZnO 单层膜的稳态结构、电子性质和光学性质。文中首先对各体系进行结构优化,在此基础上计算各体系的能带和光吸收图,对比分析差分电荷密度,从本质上说明不同结构的紫外探测情况<sup>[13-17]</sup>。

## 1 理论模型与计算方法

### 1.1 模型构建

在分析电子和光学性质之前,首先对各种 ZnO 体系进行几何优化,以获得最优结构。由于计算资源的局限性,并考虑表面吸附对 ZnO 薄膜的影响,本文采用 2×3×1 的 36 个原子的单层超晶胞模型,如图 1 所示。其中,体系 a 为 ZnO 单层膜,体系 b 为一个水分子吸附的 ZnO 单层膜,体系 c 为一个氧分子吸附的 ZnO 单层膜,体系 d 为有一个氧空位的 ZnO 单层膜,体系 e 为有一个水分子吸附的含氧空位 ZnO 单层膜,体系 f 为有一个氧分子吸附的含氧空位 ZnO 单层膜。

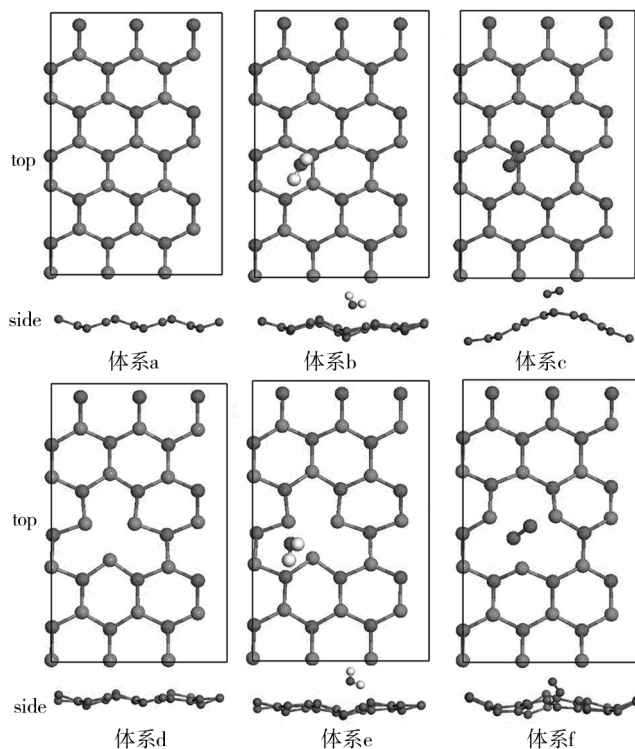


图 1 优化后的 2×3×1 超级晶胞

Fig. 1 Optimization of 2×3×1 super lattice

### 1.2 计算方法

本文主要基于密度泛函理论 (DFT),采用 Mate-

rials Studio 程序包中的 CASTEP 软件包<sup>[18]</sup>。以超软赝势 (Ultrasoft pseudopotential, USP)<sup>[19]</sup>来描述离子与价电子之间的相互作用势,应用广义梯度近似 (GGA)方法处理电子-电子相互作用;并采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE)所提出的关联梯度修正泛函。使用数值化的原子轨道作为基矢,基函数采用双指极基组 (DNP),迭代过程中收敛精度为每原子  $2 \times 10^{-5}$  eV。原子间相互作用力收敛精度为 0.3 eV/nm。晶体应力收敛精度为 0.05 GPa,原子的最大位移收敛精度为  $10^{-4}$  nm,平面波截断能量为 10 eV。总能量和电荷密度在对全 Brillouin 区的积分计算采用 k 点 (高对称点)网格为的 Monkhorst-Park 方案。

优化好的 ZnO 晶格常数为: $a=b=0.3251$  nm, $c=0.5226$  nm,与实验值( $a=b=0.3250$  nm, $c=0.5207$  nm)<sup>[20]</sup>相比,误差在 2% 以内。计算结果表明,块体 ZnO 在 G 点有 0.81 eV 的直接带隙,与 GGA 方法的计算结果吻合<sup>[21]</sup>,但是比实验值 3.37 eV 低<sup>[22]</sup>。尽管密度泛函理论的计算总是低估带隙值,但是计算结果的总体趋势仍是可信的<sup>[23-24]</sup>。

2 分析和讨论

图 2 给出了 6 种不同的 ZnO 优化后的结构,化学修饰会破坏单层膜的对称性,尤其是有氧气吸附的体系,如图 2c 和图 2f 所示,ZnO 单层膜体系和有氧空位的 ZnO 单层膜体系的键长计算结果(见表 1)和 Tu<sup>[25]</sup>以及 Zheng<sup>[26]</sup>等的计算结果相符,为电子结构和光学性质的计算奠定了基础。

表 1 吸附能、平均键长和载流子的有效质量

Tab.1 Adsorption energy, average bond length and the effective mass of carriers

体系	$E_{ad}/\text{eV}$	平均键长/nm	$m^*/m_a$
a		1.8776	1
b	-1.1106	1.8797	1.2
c	-14.4203	1.8904	0.97
d		1.8969	1.13
e	-1.1219	1.8856	1.91
f	-15.1752	1.8834	2.38

从图 2 各体系的能带图可以看出,含氧空位的 ZnO 体系能级分裂很明显,比如体系 d,f,e,其中体系 d 和 e 尤为明显。由于能级分裂可以加强光子吸收,表明 d 和 e 体系的光吸收增强最明显。此外,各

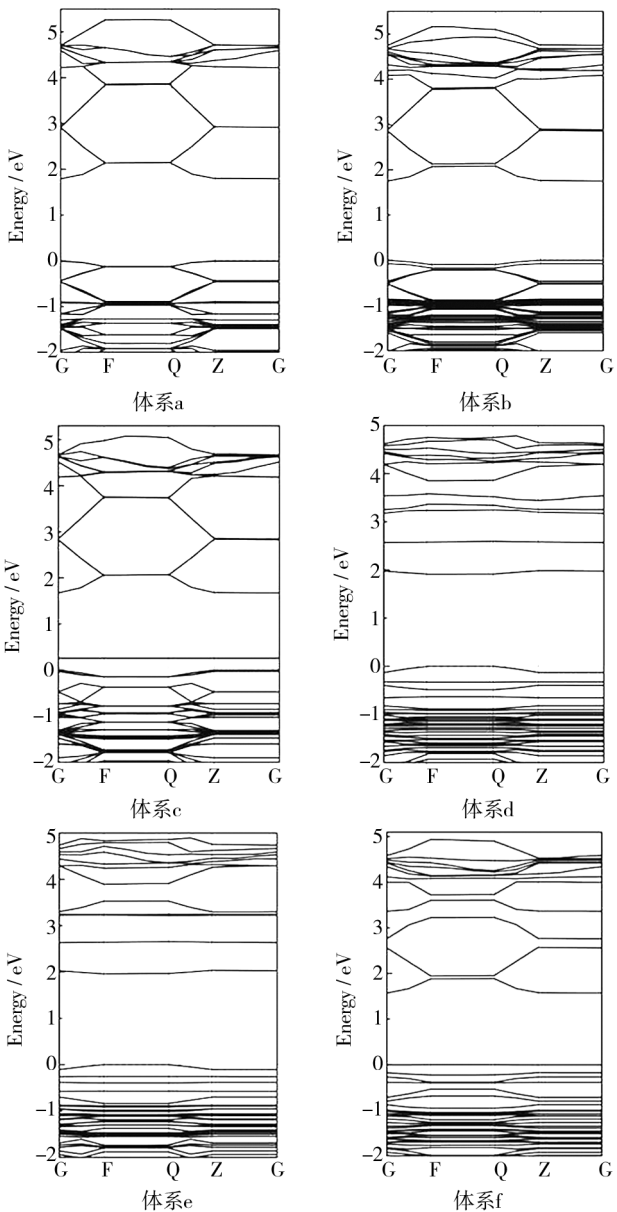


图 2 能带图

Fig. 2 The figure of the energy band

体系的带隙变化不大,纯 ZnO 薄膜带隙为 1.79 eV。体系 c 中,导带底的降低使得带隙轻微降低为 1.68 eV,容易带来吸收边的轻微红移。体系 f 中,Zn-s 轨道在导带底的能级以及 O-p 轨道在价带顶的能级都向低能量区域移动,使得光学带隙几乎不变。体系 d 和 e 带隙稍有展宽,分别为 1.93 eV 和 1.91 eV,使得光吸收带边蓝移。此外,分子吸附的体系中,杂质能级基本上为局域态,表明分子和单层膜间的相互作用为物理吸附。在氧空位体系中,如图 2d—图 2f 所示,费米面附近存在深受主能级,与文献中的结果相符<sup>[27-28]</sup>。

图 3 给出了各体系的电子态密度。相对于纯



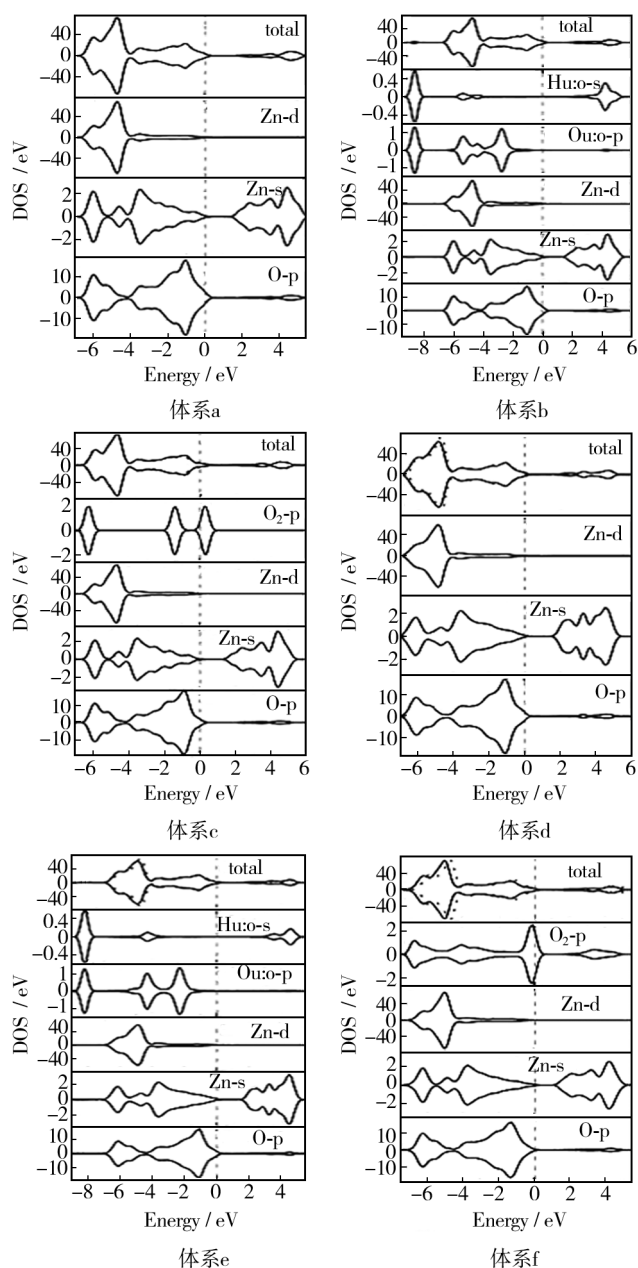


图3 态密度

Fig. 3 The figure of density of states

ZnO 薄膜体系,体系 c 中 Zn-s 态的导带底轻微下移,而 O-p 态价带顶几乎不变,这是带隙变窄的主要原因。对于体系 f 而言,尽管 Zn-s 态的导带底向下移动,但价带顶的 O-p 态在同时也在下移,且移动幅度相近,带隙几乎不变。对于体系 d 和 e 而言,由于导带处的 Zn-s 态的上移,而价带顶处的 O-p 态几乎不变,所以带隙变宽。

对于氧气吸附的体系 c 和 f,通过对比可以发现,在光照情况下,在费米能级附近电子很容易从 O-p 态价态跃迁到 O-p 态,这部分电子的跃迁带来低能量区

域的光子吸收 (3.1 ~ 6.6 eV)。氧气中 O-p 态峰值很低,上述光子的吸收加强比较微弱,这在相关实验工作中已经得到证实<sup>[29]</sup>。对于体系 f 而言,价带处氧气分子中的电子 O-p 态到导带处 Zn-s 态的跃迁引发了 7.6 ~ 10.5 eV 能量区域的光吸收。

如图 3b 和 3e 所示,水汽吸附的体系 b 和 e 在光照情况下, -3 eV 附近的水分子的 O-p 态到导带处 Zn-s 态的电子跃迁使得低能量区域的光吸收 (从 3.7 eV 到 6.5 eV) 增强。考虑到水分子的态密度峰值比较低,带来的光吸收加强比较弱,而这种电子的转移可加强薄膜的载流子浓度,因此,可以有效减小光响应的上升沿时间。此外,在撤去光照的情况下,电子会从单层膜重新转移到水分子上,这可以减小光响应的拖尾,这两种影响对紫外响应非常有利<sup>[30]</sup>。

图 4 给出了各体系电荷差分密度,进一步对体系的电子性质进行研究。从图中可以看出,对于有氧空位的体系 d, e 和 f, 氧空位处有明显的电子集聚,特别是体系 d 和 e; 而氧空位带来的杂质带是在价带位置,表明空穴处集聚的电子会在光照下增加,在无光照下释放,使得响应速度减慢,这与实验结果相符<sup>[14]</sup>。基于这点的分析以及能级结构的对比,本文推测由空穴中集聚电子带来的能级分裂是光吸收加强的主要原因。此外,在分子吸附的所有体系中都存在电子的转移,说明吸附分子和薄膜之间存在相互作用。

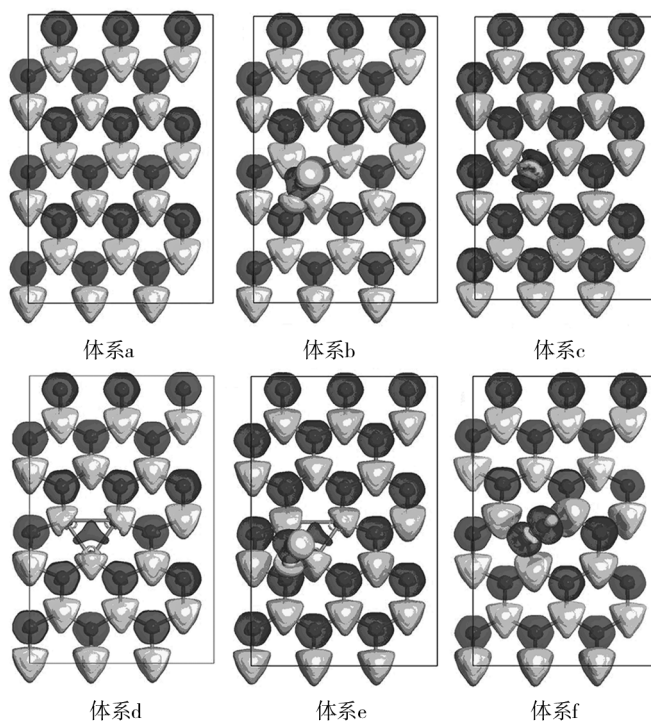


图4 电荷差分密度

Fig. 4 The figure of charge density difference

用,特别是对于氧气吸附的体系尤为明显。由于相互作用的存在会降低体系能量,从而使得体系的稳定性加强,由此可以判断处氧气吸附的含氧空位的 ZnO 薄膜体系应该是最稳定的,这与前面结构分析的结果相符。

为了理解各体系的光吸收情况,图5给出了各体系的吸收光谱。从图中可以看出,含氧空位的体系 d, e, f, 特别是体系 d 和 e, 紫外吸收加强较明显,这与从能带结构和电荷差分密度中得到的结论相一致。对于有分子吸附的体系而言,从 3 eV 到 6.5 eV 能量区域内光吸收加强,这与态密度的分析结果相符。此外,体系 f 在 7.6 ~ 10.5 eV 区域光吸收加强,这与前面能带及态密度的分析完全吻合,同时表明有水汽吸附的含氧空位体系 f 具有比较强的紫外光区域的光吸收,有利于其在紫外探测领域的应用。

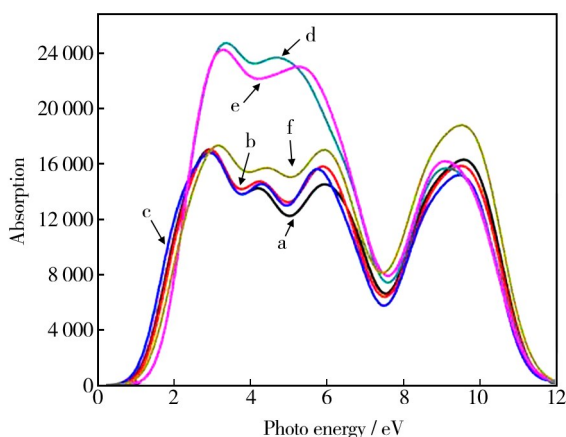


图5 吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra

为了考查各体系的稳定性,进一步计算其吸附能以及平均键长,其中吸附能  $E_{ad}$  由下式决定<sup>[31]</sup>:

$$E_{ad} = E^* - E_o - E_m$$

式中:  $E^*$ ,  $E_o$ ,  $E_m$  分别为气体吸附后的系统的总能量,纯 ZnO 薄膜或者有氧空位的 ZnO 薄膜的总能量以及吸附的分子的能量。其中,吸附能为负值表明体系稳定,而正值表示体系不稳定。

计算结果见表1,分子吸附有利于增强体系的稳定性,而氧气分子吸附的情况下,无论 ZnO 是完备的还是含有空位的,都是最为稳定的形式。这与上述关于结构和电荷差分密度的分析相符。与纯 ZnO 相比,其他体系平均键长的变化都在 2% 以内,表明这些结构仍是稳定的。此外,从载流子的有效质量的角度分析了体系的稳定性,根据有效质量可以得到:

$$P = \hbar k$$

$$E(k) = \frac{P^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$m = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

式中:  $P$ ,  $k$ ,  $E$ ,  $m$  分别表示动量、波矢、系统能量和有效质量。表1给出了相对有效质量的计算结果,氧空位的体系稍微大于完备的 ZnO 体系,而  $O_2$  吸附会使得体系的有效质量进一步加大,  $H_2O$  吸附则相对小一些,由于有效质量反比于电子的迁移率,因此  $O_2$  吸附降低了 ZnO 的电子迁移率,  $H_2O$  分子吸附对电子迁移率的影响要小很多。进一步表明有水汽吸附的含氧空位体系 f 可以有效的应用与紫外探测器中。

### 3 结论

本文采用第一性原理密度泛函理论,讨论了氧气分子、水分子吸附,以及氧空位对 ZnO 薄膜紫外探测性质的影响情况。紫外吸收的加强主要来源于氧空位中集聚电子引起的能级分裂。另外,氧空位使得系统稳定性有所提高。氧气和水分子吸附使得紫外光区域的光吸收加强,同时系统的稳定性增强。在光照情况下,电子将从水分子转移到 ZnO 中,这有助于增加载流子浓度,加快光响应。其中,水汽吸附的含氧空位体系由于具有较强紫外响应,较轻的载流子有效质量和更高的载流子浓度,有望在紫外探测领域得到应用。

### 参考文献

- [1] LIU Ke-wei, SAKURAI M, AONO M. ZnO-based Ultraviolet Photodetectors[J]. Sensors, 2010, 10(9): 8604—8634.
- [2] LAO C S, PARK M C, KUANG Q, et al. Giant Enhancement in UV Response of ZnO Nanobelts by Polymer Surface-function[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(40): 12096—12097.
- [3] ZHOU Jun, GU Yu-dong, HU You-fang, et al. Gigantic Enhancement in Response and Reset Time of ZnO UV Nanosensor by Utilizing Schottky Contact and Surface Functionalization[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(19): 191—203.
- [4] OZGUR U, ALIVOV Y I, LIU C, et al. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 41—54.
- [5] YADAV H K, SREENIVAS K, GUPTA V. Study of Metal/ZnO Based Thin Film Ultraviolet Photodetectors; the Effect

- of Induced Charges on the Dynamics of Photoconductivity Relaxation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(4): 044507.
- [6] KHAN A F, MEHMOOD M, ASLAM M, et al. Nanostructured Multilayer  $\text{TiO}_2$ -Ge Films with Quantum Confinement Effect for Photovoltaic Applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(1): 271—280.
- [7] ZOU Zhi-jun, XIE Chang-sheng, ZHANG Sha-sha, et al. CdS/ZnO Nanocomposite Film and Its Enhanced Photoelectric Response to UV and Visible Lights at Low Bias[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 188(11): 1158—1166.
- [8] SARAVANAKUMAR B, MOHAN R, THIYAGARAJAN K, et al. Investigation of UV Photoresponse Property of Al, N Co-doped ZnO Film[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 580(24): 538—543.
- [9] RAJAN A, YADAV H, GUPTA V, et al. Sol-gel Derived Ag-doped ZnO Thin Film for UV Photodetector with Enhanced Response[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(22): 7994—8002.
- [10] MAYES E L H, MCCULLOCH D G, PARTRIDGE J G. Ultraviolet Detection from Graphitic-C/ZnI-MgO Schottky Devices Fabricated at Moderate Temperatures [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(18): 182101.
- [11] LIU J, LU R, XU G, et al. Development of a Seedless Floating Growth Process in Solution for Synthesis of Crystalline ZnO Micro/Nanowire Arrays on Graphene: Towards High-performance Nanohybrid Ultraviolet Photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(39): 4941—4948.
- [12] ZHENG X G, LI Q S, ZHAO J P, et al. Photoconductive Ultraviolet Detectors Based on ZnO Films[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 2264—2267.
- [13] LEE J S, ISLAM M S, KIM S. Photoresponses of ZnO Nanobridge Devices Fabricated Using a Single-step Thermal Evaporation Method[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2007, 126(1): 73—77.
- [14] REYES P I, KU C J, DUAN Z, et al. Reduction of Persistent Photoconductivity in ZnO Thin Film Transistor-based UV Photodetector[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(3): 031118.
- [15] TIAN Ren-shou, WANG Qiang, ZHAO Feng, et al. Slow-rise and Fast-drop Current Feature of Ultraviolet Response Spectra for ZnO-nanowire Film Modulated by Water Molecules [J]. *Chinese Phys B*, 2012, 21(3): 038104.
- [16] LAW J B K, THONG J T L. Simple Fabrication of a ZnO Nanowire Photodetector with a Fast Photoresponse Time [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(13): 133114.
- [17] LI Y, VALLE F D, SIMONNET M, et al. Competitive Surface Effects of Oxygen and Water on UV Photoresponse of ZnO Nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(2): 023110.
- [18] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First Principles Methods Using Castep[J]. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 2005, 220: 567—570.
- [19] VANDERBILT D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in A Generalized Eigenvalue Formalism[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1990, 41(11): 7892—7895.
- [20] ABRAHAMS S C, BERNSTEIN J L. Remeasurement of the Structure of Hexagonal ZnO [J]. *Acta Crystallographica*, 1969, 25(7): 1233—1236.
- [21] LI Lu-yan, WANG Wei-hua, LIU Hui, et al. First Principles Calculations of Electronic Band Structure and Optical Properties of Cr-Doped ZnO [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(19): 8460—8464.
- [22] WU Chang-le, SHEN Li, ZHANG Yong-cai, et al. Solvothermal Synthesis of Cr-doped ZnO Nanowires with Visible Light-driven Photocatalytic Activity [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(12): 1794—1796.
- [23] WANG Qian, SUN Qiang, JENA P. Ferromagnetism in Mn-doped GaN Nanowires [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(16): 7202.
- [24] TANG Qing, CUI Yao, LI Ya-fei, et al. How Do Surface and Edge Effects Alter the Electronic Properties of GaN Nanoribbons [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 1724—1731.
- [25] TU Z C. First-principles Study on Physical Properties of a Single ZnO Monolayer with Graphene-like Structure [J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2010, 7(6): 1182—1186.
- [26] ZHENG Fu-bao, ZHANG Chang-wen, WANG Pei-ji, et al. The Electronic and Magnetic Properties with Intrinsic Defects in ZnO Nanosheets: First-principles Prediction [J]. *Current Applied Physics* 2013, 13(4): 799—802.
- [27] JANOTTI A, WALLE V. Oxygen Vacancies in ZnO [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(12): 122102.
- [28] YIN Wan-jian, MA Jie, WEI Su-huai, et al. Comparative Study of Defect Transition Energy Calculation Methods: the Case of Oxygen Vacancy in  $\text{In}_2\text{O}_3$  and ZnO [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(4): 045211.
- [29] SOSI C, ZHANG A, XIANG B, et al. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain [J]. *Nano. Letter*, 2007, 7(4): 1003—1009.
- [30] HSU C L, LI H H, HSUEH T J. Water and Humidity-enhanced UV Detector by using P-type La-doped ZnO Nanowires on Flexible Polyimide Substrate [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(21): 11142—11151.
- [31] WU Huan-wen, ZHANG Ning, WANG Hong-ming, et al. Adsorption of  $\text{CO}_2$  on  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) Oxygen-vacancy Surface: First-principles Study [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 568: 84—89.