

S掺杂纤锌矿 ZnO 的光催化性质的第一性原理研究

韩伟超¹ 张 颂¹ 段光杰² 李明军² 黄连帅¹ 欧满琳¹

¹凯里学院物理与电子工程学院, 贵州 凯里 556000

²河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002

摘要 利用基于密度泛函理论的第一性原理,研究了硫(S)掺杂纤锌矿氧化锌(ZnO)的能带结构、态密度和光学性质。结果表明:掺杂后晶格畸变,晶格常数随着掺杂量的增加而增大;S原子掺杂减小了能带间隙,提高了电子跃迁的概率;进一步的光学性质计算发现,S掺杂后吸收谱出现红移,且吸收谱峰值随掺杂量的增加而增大,提高了可见光和紫外光区域的光吸收。

关键词 材料;光学性质;第一性原理;硫掺杂氧化锌

中图分类号 O472+.3 **文献标志码** A **doi**: 10.3788/LOP51.071604

Study on Electronic Structure and Optical Properties of S-doped ZnO Using First-Principles

Han Weichao¹ Zhang Song¹ Duan Guangjie² Li Mingjun² Huang Lianshuai¹
Ou Manlin¹

¹School of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556000, China

²Physics Science and Technology College, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China

Abstract The energy band structure, density of electronic state and absorption of S-doped wurtzite ZnO are investigated using first-principles based on density functional theory. These results indicate that the crystal lattice parameters increase with increasing doping ratio. Nevertheless, the electron mobility is enhanced as the band gap decreasing by S-doping. Optical properties further calculated show that, absorption spectrum shift to the red side after S-doping. Absorption spectrum peak increases with increasing of the S-doped amounts, so that the visible light and ultraviolet region of the light absorption are improved.

Key word materials; optical properties; first-principles; S-doped ZnO

OCIS codes 160.4760

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种新型的宽禁带II-VI族化合物半导体材料,禁带宽度为3.37 eV,激子束缚能高达60 meV。由于其具有稳定的物理化学性质,无毒,且大量存在于自然界中,因此科研工作者们对其进行了大量的研究^[1-5]。然而,由于ZnO存在比较大的带隙,对太阳光的吸收主要集中在紫外区域,仅占太阳光的5%,光催化活性也仅表现在紫外光照情况下。实验表明,为减小ZnO的带隙,充分吸收可见光,掺杂是一种切实可行的方法。苏苏等^[6]利用Al对ZnO进行掺杂,并与纯ZnO进行对比。结果发现:掺杂Al的ZnO光催化活性增强,紫外-可见光谱发生了蓝移。文献也报道过Fe掺杂ZnO同样可以增强其光催化活性^[7]。王智宇等^[8]在ZnO中掺入了为0~5%的La³⁺,可以显著提高ZnO的光催化活性,原因为La³⁺的浅势俘获作用延长了光生电子对的寿命,提高了ZnO光量子产率。

此外,也有学者研究了在ZnO中掺杂阴离子,如ZnO_{1-x}Se_x等合金化合物,发现基于阴离子掺杂的能带弯曲也可以实现对ZnO带隙的调节^[9]。李建国等^[10]采用射频磁控溅射法在玻璃基片上生长了ZnO:S薄膜,并对

收稿日期: 2014-03-03; 收到修改稿日期: 2014-03-14; 网络出版日期: 2014-06-17

基金项目: 贵州省科技厅联合基金(黔科合J字LKK[2013]26号)

作者简介: 韩伟超(1985—),男,硕士,助教,主要从事半导体掺杂方面的研究。E-mail:hwchao1985@163.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网www.opticsjournal.net

其进行了光电特性的研究,表明S掺杂的ZnO可以实现ZnO能带的调节。但由于S原子半径大于O原子,所以在实际掺杂中,掺杂量并不能很大,他们认为,S掺杂量超过8%时,将有间隙杂质出现。目前ZnO中掺杂S体系在实验方面研究较多,但理论研究方面,鲜有人报道少量S掺杂的ZnO体系,因此本文对S掺杂量小于5%的ZnO体系进行第一性原理计算模拟,得到了相应的电子结构和光学性质,以为实验提供理论指导。

2 理论模型和计算方法

纤锌矿ZnO晶体以正四面体结构为基础,具有六方对称性。其空间群P63mc,密度为5.67 g/cm³,体相材料晶格常数为 $a=0.3249$ nm, $c=0.5206$ nm, $c/a=1.601$,接近理想六边形比例(1.633)。锌、氧多以离子键结合,为极性半导体。每个锌原子居于最近邻四个氧原子的中心从而构成一个四面体。如图1所示,本文工作是在 $2\times 2\times 3$ ZnO超晶胞(为了防止边界效应,用S1、S2、S3依次替代超晶胞内部,如图示中的O原子)上建立 $Zn_{32}SO_{31}$ 、 $Zn_{32}S_2O_{30}$ 、 $Zn_{32}S_3O_{29}$ 结构的超晶胞,原子个数为64,掺杂后S的掺杂量(原子数分数,下同)分别为1.56%、3.13%和4.69%,均符合实际掺杂量^[10]。

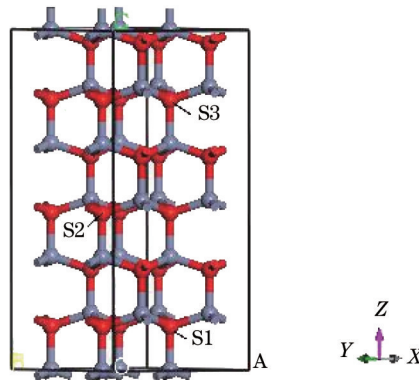


图1 S掺杂纤锌矿ZnO的结构模型(红色球为氧原子,灰色球为锌原子)

Fig.1 Structural model of S-doped ZnO (the red ball is O, the gray ball is Zn)

本文主要基于密度泛函理论(DFT),采用Materials Studio程序包中的CASTEP软件包,以超软赝势(USP)来描述离子实与价电子之间的相互作用。计算中首先对超晶胞进行优化,优化中电子间相互作用的交换关联能由广义梯度近似(GGA)下的Perdew, Burke和Ernzerhof(PBE)进行描述,能量收敛标准设为 1×10^{-6} eV/atom,平面波截止能设为340 eV,原子间的相互作用力的收敛精度为0.3 eV/nm,晶体内部应力不大于0.05 GPa,对布里渊区的积分计算采用 κ 点网格为 $4\times 4\times 2$ 的Monkorst-Park方案。对能带结构、态密度、光学性质进行计算。参与计算的价电子为Zn: $3d^{10}4s^2$,O: $2s^22p^4$,S: $3s^23p^4$,所有计算在倒易空间中进行。

3 结果与讨论

3.1 几何优化结果

表1给出了不同掺杂量下ZnO的晶格常数值和体积。与未掺杂纤锌矿ZnO相比,随着S掺杂量的增加,ZnO晶格常数和体积均变大。由实验结果可知,掺杂离子价态为 S^{2-} ,由于 S^{2-} 的半径(0.184 nm)大于 O^{2-} 的半径(0.14 nm),所以掺杂后晶格膨胀,导致晶格常数和体积的增大。

表1 掺杂前后纤锌矿ZnO晶格常数和体积的对比

Table 1 Comparison of crystal lattice parameters and volume of ZnO before doped and after doped

| Parameters | ZnO | 1.56 % S-ZnO | 3.13 % S-ZnO | 4.69 % S-ZnO |
|--------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|
| a /nm | 0.3249 | 0.3311 | 0.3332 | 0.3354 |
| b /nm | 0.3249 | 0.3311 | 0.3336 | 0.3359 |
| c /nm | 0.5206 | 0.5350 | 0.5391 | 0.5433 |
| Volume / nm ³ | 0.054955 | 0.058651 | 0.059924 | 0.061209 |

3.2 能带结构

图2分别是纤锌矿ZnO掺杂前后的能带结构。从图中可以看出本征ZnO的禁带宽度(E_g)为0.734 eV,费米能级(E_f)设置为0,ZnO的价带顶和导带底同位于布里渊区的高对称点G点,是典型的直接带隙半导体的

能带结构,这与文献[11]计算的值(0.72 eV)接近。但远小于实验值(3.37 eV)。这是由于GGA近似带来的影响,但作为有效的近似方法,计算的相对值是非常准确的,不影响能带和态密度的分析。

掺杂前后的ZnO能带图表明,S掺杂改变了ZnO能隙宽度。当掺杂量为1.56%时,导带向下移动,价带位置不变,禁带宽度减小为0.522 eV。当掺杂量为3.13%时,导带相对于掺杂量为1.56%时向上移动,价带位置不变,此时禁带宽度为0.535 eV。随着S掺杂量的增加,禁带宽度继续增大,但小于纯ZnO的禁带宽度,为0.623 eV,此时掺杂量为4.69%。

结果表明:S掺杂量为1.56%时催化能力较强,随着S掺杂量的增加,能带开始增加,降低了催化能力,这可能是因为Zn和S形成共价键所导致的^[12]。

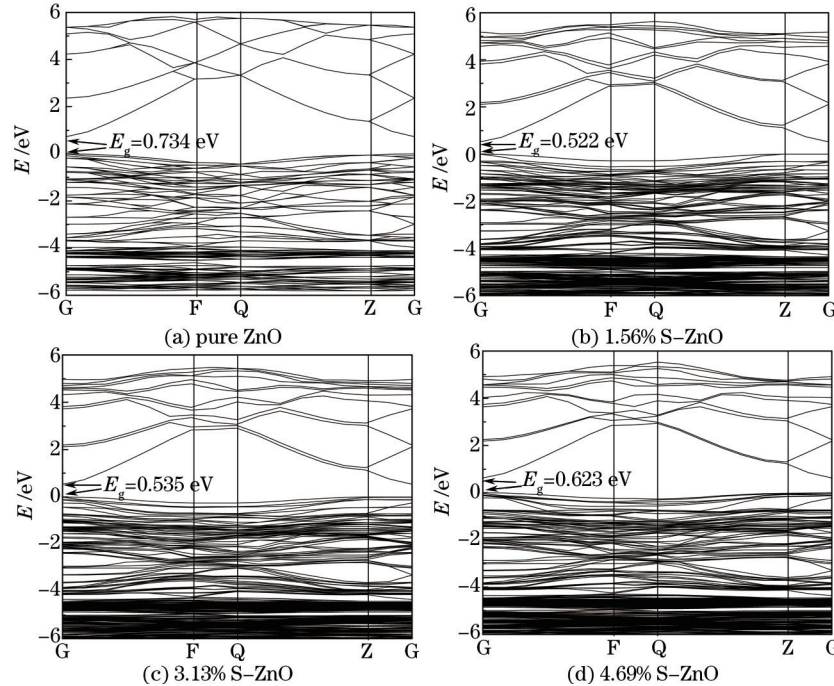


图2 能带结构

Fig.2 Band structure

3.3 态密度

图3为纤锌矿ZnO掺杂前后电子总态密度(DOS)和分态密度(PDOS),取费米能级为能量零点。图2(a)表明,对于纯的ZnO,价带主要由O的2P态和Zn的3d态共同决定,价带顶主要由O的2p态起决定作用,导带底主要成分是Zn的4s态。当S掺杂ZnO时,如图2(b)~(d)所示,价带由O的2p、Zn的3d和S的3p共同决定,价带顶主要由O的2p态和S的3p杂化而成,导带底主要成分是Zn的4s态。

当S掺杂量为1.56%时,导带底的Zn的4s态向下移动,使得能带间隙减小为0.522 eV,电子从价带跃迁到导带的能量减小,光吸收将向能量低的区域偏移,可见光区域吸收增强。增大S掺杂量到达3.13%时,Zn的4s态开始向上移动,使得能带间隙略微增大,为0.535 eV,相对S掺杂量为3.13%的情况,此掺杂量降低了光催化性能。随着S掺杂量增加为4.69%,Zn的4s态继续向上移动,能带间隙变为0.623 eV,增大了电子从价带跃迁到导带的能量,相对于前两种掺杂情况,光催化性能降低,由于此时能带间隙仍小于纯ZnO的能隙,说明S掺杂使ZnO的光催化能力得到了增强。

3.4 光学性质

在线性光学响应范围内,固体的宏观光学响应函数通常由光的复介电函数来描述,其表达式为 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$,其中 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$ 。另外,根据直接跃迁概率和Kramers-Kronig色散关系公式(1)~(4)可以得出晶体介电函数虚部、实部和吸收系数等一系列光学参数^[13]。

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \varepsilon^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{(2\pi)^3} |e \cdot M_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_c(K) - E_v(K) - \hbar\omega], \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|e \cdot M_{\mathbf{c}\mathbf{v}}(\mathbf{K})|^2}{[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})]} \times \frac{\hbar^3}{[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})]^2 - \hbar\omega^2}, \quad (2)$$

$$\text{Im } \omega = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\text{Re } \omega = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

式中C,V分别表示导带和价带,BZ为第一布里渊区, K 为倒格矢, $e \cdot M_{\mathbf{c}\mathbf{v}}(\mathbf{K})$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角速度, $E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K})$ 为导带的本征能级, $E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})$ 为价带的本征能级。上述关系式是分析光学性质和晶体能带结构的理论依据,复介电函数虚部是能带体系最直接的表现形式,它反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理。

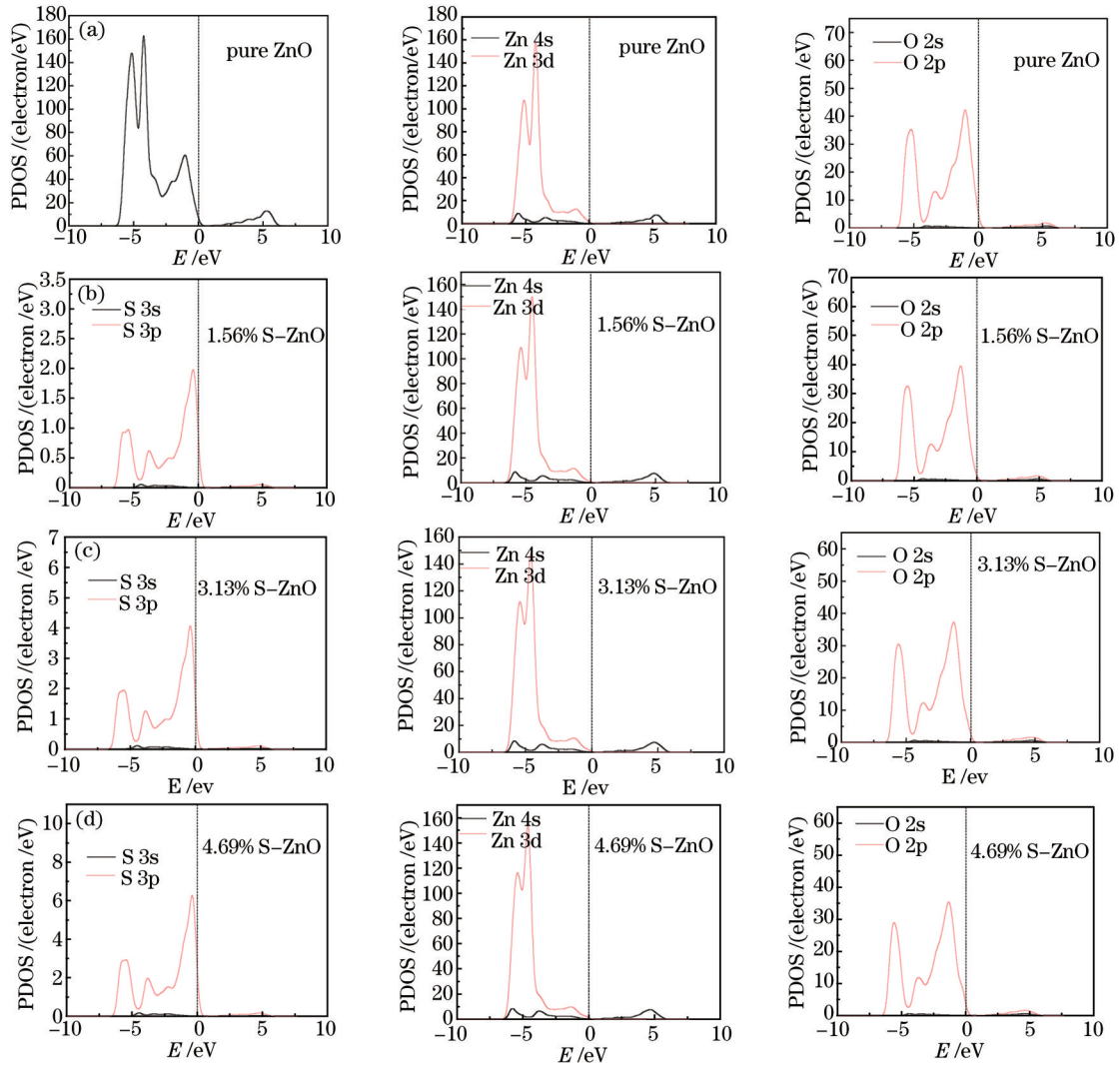


图3 态密度

Fig.3 Density of electronic states

图4为纯ZnO以及S元素掺杂ZnO的介电函数虚部随光子能量变化图。图中显示,纯ZnO的虚部有三个主要峰,分别位于2.08、6.10、10.10 eV。其中第一个峰值主要源于价带顶附近的O-2p态电子与导带底附件的Zn-4s态电子之间的跃迁引起的,第二个峰值主要是由价带中Zn-3d态的电子和O-2p态电子之间的跃迁激发引起的,第三个峰是Zn-3d态和O-2s态之间电子跃迁的影响^[14]。在S掺杂体系中,峰值的变化情况为:S掺杂的ZnO与未掺杂ZnO相比,虚部谱线均向低能端移动,但并不是特别明显,主要是S-3p态电子参与了导带到价带的跃迁。第一个峰值和第二个峰值位置,掺杂S体系的ZnO峰值,大于纯ZnO峰值,且随着掺杂量的增加而增大。而第三个峰的峰值变化并不明显。当能量大于12 eV时纯ZnO和掺杂体系的ZnO趋于一致。这也表明,S掺杂对光学性质的影响主要集中在能量较低的区域,而能量较高的区域受到的影响

较小。

图5为纯 ZnO 以及 S 元素掺杂 ZnO 的光学吸收谱,纯 ZnO 的吸收谱有两个主要的峰,分别位于 6.77 eV 和 10.49 eV。S 掺杂 ZnO 的吸收谱相对于纯 ZnO 向低能端移动,在可见光激发下光催化活性增强,且随着 S 掺杂量的增加,第一个吸收峰位置的吸收强度随之增大。而第二个峰的吸收强度变化不大。说明 S 掺杂 ZnO 体系可以增强可见光和紫外光区域的光吸收。

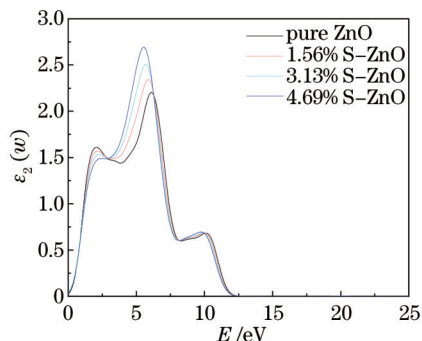


图4 纯 ZnO 和不同掺杂量的 S-ZnO 的介电常数虚部
Fig.4 Imaginary parts of dielectric constant of pure ZnO and different S doping amounts on ZnO

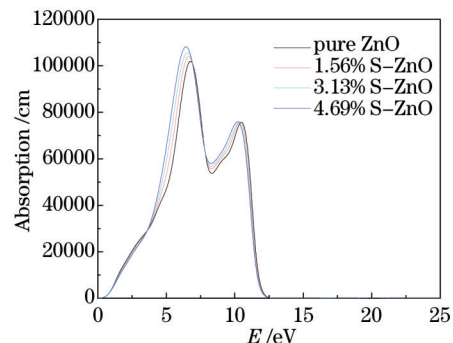


图5 纯 ZnO 和不同掺杂量的 S-ZnO 的光学吸收谱
Fig.5 Absorption spectra of pure ZnO and different S doping amounts on ZnO

4 结 论

采用第一性原理平面波赝势法对比讨论了纯 ZnO,不同浓度 S 掺杂 ZnO 的电子结构、光学性质。研究结果表明:S 掺杂使 ZnO 的晶格常数和晶胞体积变大,禁带宽度降低,增加了电子从价带跃迁到导带的概率,增加了光催化能力。态密度结果表明:S 掺杂致使能带减小的原因,主要是掺杂引起 Zn-4s 电子态向能量低端移动导致的。光学性质分析发现:S 掺杂的 ZnO 吸收谱发生了红移,且吸收系数增加,提高了在可见光和紫外光区的光催化能力。

参 考 文 献

- 1 Juan Xie, Hu Wang, Ming Duan, *et al.*. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6358-6363.
- 2 Youlei Lai, Ming Meng, Yifu Yu, *et al.*. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105(3): 335-345.
- 3 Han Dong, Ren Xiangling, Chen Dong, *et al.*. Preparation and photocatalytic property of ZnO nanoparticles[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2005, 23(6): 414-420.
韩冬,任湘菱,陈东,等.纳米 ZnO 的制备及其光催化性能研究[J].感光科学与光化学, 2005, 23(6): 414-420.
- 4 Wang Jun, Wang Yufang, Xu Boxing. Study on photocatalytic degradation of Phenol by ZnO[J]. Pollution Control Technology, 1999, 12(2): 98-100.
汪军,王毓芳,徐伯兴. ZnO 光催化降解苯酚的实验研究[J].污染防治技术, 1999, 12(2): 98-100.
- 5 Yu Yongli, Zhai Xiujing, Wang Naizhi, *et al.*. Preparation of nanometer zinc oxide and its application in p-nitrochlorobenzene degradation[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25(3): 182-184.
于永丽,翟秀静,王乃芝,等.纳米氧化锌的制备及其对对硝基氯苯的降解[J].化工环保, 2005, 25(3): 182-184.
- 6 Su Su, Lu Shixiang, Xu Wenguo. Photocatalytic degradation of reactive brilliant blue X-BR with Al-doped ZnO nanoparticles[J]. Chinese J Process Engineering, 2008, 8(1): 54-59.
苏苏,卢士香,徐文国.铝掺杂纳米 ZnO 颗粒光催化降解活性艳蓝 X-BR[J].过程工程学报, 2008, 8(1): 54-59.
- 7 Li Hongjie, Yang Fengzhu, Liu Mingsheng, *et al.*. Preparation and photocatalytic properties research of the iron-doped nanocrystalline zinc oxide[J]. Chemical Industry Times, 2009, 23(8): 13-19.
李洪杰,杨凤珠,柳闽生,等.铁掺杂氧化锌纳米晶的制备及光催化性能研究[J].化工时刊, 2009, 23(8): 13-19.
- 8 Wang Zhiyu, Guo Xiaorui, Tang Peisong, *et al.*. Photocatalytic activity of lanthanum doped nanometer zinc oxide[J].

- Materials Review, 2004, 18(7): 87-89.
王智宇, 郭晓瑞, 唐陪松, 等. La^{3+} 离子掺杂对纳米 ZnO 光催化性能的影响[J]. 材料导报, 2004, 18(7): 87-89.
- 9 Iwata K, Fons P, Yamada A, *et al.*. Bandgap engineering of ZnO using Se[J]. Phys Status Solidi B, 2002, 229(2): 887.
- 10 Li Jianguo, Jiang Xiangdong, Wang Jimin, *et al.*. Optical and electrical properties of S-doped ZnO thin films[J]. Materials Review B, 2012, 26(3): 20-23.
李建国, 蒋向东, 王继民, 等. S 掺杂 ZnO 薄膜光电特性的研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2012, 26(3): 20-23.
- 11 Zhang Xiaochao, Fan Caimei, Ding Yongbo, *et al.*. First-principles study on Al-N Co-doped ZnO[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(6): 1518-1523.
张小超, 樊彩梅, 丁永波, 等. Al-N 共掺杂 ZnO 的第一性原理研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(6): 1518-1523.
- 12 Chu Heying, Liu Zhaoxia, Qiu Yu, *et al.*. First-principles study of the crystal structures and electronic properties of S-doped wurtzite ZnO[J]. Journal of Tarim University, 2009, 21(2): 48-52.
楚合营, 刘朝霞, 邱雨, 等. S 掺杂纤锌矿 ZnO 晶体结构及电子性质的第一性原理研究[J]. 塔里木大学学报, 2009, 21(2): 48-52.
- 13 Shen Xuechu. Spectra and Optical Properties of Semiconductor[M]. Second Edition, Beijing: Science Press, 2002. 77.
沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 第二版, 北京: 科学出版社, 2002. 77.
- 14 Gui Qingfeng, Cui Lei, Pan Jing, *et al.*. Photocatalysis property of V-N codoped wurtzite ZnO by first-principles study [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(8): 087103.
桂青凤, 崔磊, 潘靖, 等. V-N 共掺纤锌矿 ZnO 光催化性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(8): 087103.