

Fe-S 共掺杂纤锌矿 ZnO 的第一性原理

韩伟超¹, 张 颂¹, 欧满琳¹, 李明军², 尹海峰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赝势法,研究了铁(Fe)、硫(S)单掺杂及 Fe-S 共掺杂氧化锌(ZnO)体系的能带结构,并对态密度和光学性质进行了对比分析。结果表明:掺杂后晶格发生畸变;S原子掺杂减小了 ZnO 的能带间隙,Fe 掺杂和 Fe-S 共掺杂后的 ZnO 引入了杂质能级,使得 ZnO 体系对可见光和紫外光区域的光子能量吸收大幅增加,扩展了光谱响应范围,提高了 ZnO 的光催化性能。而在 Fe-S 共掺杂 ZnO 体系中发现,Fe、S 原子相互影响较大,致使禁带中的杂质能级有所减少,吸收系数介于 Fe、S 单掺杂 ZnO 体系之间。

关键词 材料; 铁-硫共掺杂氧化锌; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号 O472+.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.011601

First-Principles of Fe-S Co-Doped Wurtzite ZnO

Han Weichao¹, Zhang Song¹, Ou Manlin¹, Li Mingjun², Yin Haifeng¹

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

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

Abstract The energy band structures of Fe-doped, S-doped and Fe-S co-doped ZnO are investigated using first-principles pseudo-potential method based on density functional theory. The density of states and optical properties are compared and analyzed as well. The results indicate that the lattices of ZnO distort after doping. The energy gap of ZnO decreases because of S doping. The several impurity energy levels are introduced after Fe doping and Fe-S co-doping, which lead to the significant increase of photon energy absorption in visible and ultraviolet regions, the expansion of spectral response range and the improvement of ZnO photocatalytic performance. In the Fe-S co-doped ZnO system, the interaction between Fe ions and S ions leads to the decrease of impurity energy levels in the band gap, and the absorption coefficient is between Fe doped and S doped ZnO.

Key words materials; Fe-S co-doped ZnO; first-principles; electronic structure; optical property

OCIS codes 160.4760; 160.3900

1 引言

在 II-VI 族氧化物半导体材料中,氧化锌(ZnO)是一种重要的宽禁带半导体(禁带宽度为 3.37 eV)。由于具有来源丰富、化学稳定性高、无毒以及环保等优点,ZnO 在光催化应用中获得越来越多的关注^[1-5]。虽然研究表明,ZnO 在处理废水中的有机物污染时具有比 TiO₂ 更好的光催化效果^[6-7],但禁带宽度的限制使得 ZnO 只能利用到达地球表面 3%~5% 的紫外光,从而限制了其在实际中的应用。

研究发现,通过掺杂可以调节 ZnO 的能带结构,在其带隙内形成的杂质能级或表面状态的修饰,可以抑制光生电子与光生空穴的复合,显著提高光催化性能,从而可以将 ZnO 的光吸收范围从紫外光区域扩展到可见光区域,实现对太阳光的高效利用^[8-10]。已有的报道中包括:过渡金属元素 Fe、Mn、Co 等掺杂对 ZnO

收稿日期: 2016-08-02; **收到修改稿日期:** 2016-09-20; **网络出版日期:** 2016-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(11464023)、贵州省科技厅联合基金(黔科合 J 字 LKK[2013]26 号)、凯里学院原子与分子物理重点学科(KZD2014002)、凯里学院青年课题(Z1429)、凯里学院重点课题(Z1405)

作者简介: 韩伟超(1985—),男,硕士,讲师,主要从事半导体掺杂光电性能方面的研究。

E-mail: hwchao1985@163.com

光学性能的影响^[11-14],稀有金属离子 Er、Gd 掺杂对 ZnO 光学性能的影响^[15],重金属离子 Ag、Au 掺杂后 ZnO 光学性质的变化^[16],这些研究结果都证实了掺杂增强了 ZnO 体系的光学性质。

近年来,Yamamoto 等^[17]使用受主和施主共掺杂的方法解决 ZnO 的 p 型掺杂,发现共掺杂方法中两种不同原子半径的掺杂元素可以引起晶格松弛,使得掺杂 ZnO 的固溶度增加;另外,阴阳离子共掺杂可以利用离子间的协同作用使得 ZnO 的光催化性能增强,同时其光谱响应范围也得到扩展。此后人们对共掺杂 ZnO 进行了大量的研究,如 Al-N^[18]、V-N^[19]、N-S^[20]、Cu-Co^[21]、Fe-N^[22]共掺杂等。而对于 Fe-S 共掺杂的研究方面,逯瑶等^[23]利用理论对 Fe-S 共掺杂 SnO₂ 进行了分析,发现 Fe-S 共掺杂可以减小禁带宽度,增加杂质带,使得 SnO₂ 的光学吸收边减小,光学响应范围增加,对光的利用率增强。吴国浩等^[24]利用 Fe-S 共掺杂 TiO₂,发现掺杂后 TiO₂ 的禁带宽度减小,并引入了杂质能级,导致 TiO₂ 吸收带边出现较大程度的红移。而 Fe-S 共掺杂对 ZnO 材料的性能影响还未见报道,本文将利用第一性原理对 Fe-S 共掺杂 ZnO 体系进行研究分析,希望能够为实验提供一定的理论指导。

2 理论模型和计算方法

本研究的理论模型以正四面体结构的纤锌矿 ZnO 晶体为研究对象,其拥有六方纤锌矿结构 P63mc 空间群,晶格常数为 $a=0.3249$ nm, $c=0.5206$ nm, $c/a=1.601$,比理想六边形比例(1.633)稍小。实验证明:在 S 掺杂 ZnO 体系中,由于 S 原子和 O 原子大小不同,随着 S 取代 O 的比例增加,S 掺杂量超过 8%时,将有间隙杂质出现^[25]。鉴于此,本研究建立了包含 64 个原子的 $2\times 2\times 3$ 的 ZnO 超晶胞,如图 1 所示,在此基础上建立 Zn₃₂SO₃₁、Zn₃₀Fe₂O₃₂、Zn₃₁FeSO₃₁ 结构的超晶胞,S 掺杂量为 1.56%(原子数分数),Fe 和 Fe-S 共掺杂量为 3.31%(原子数分数)。

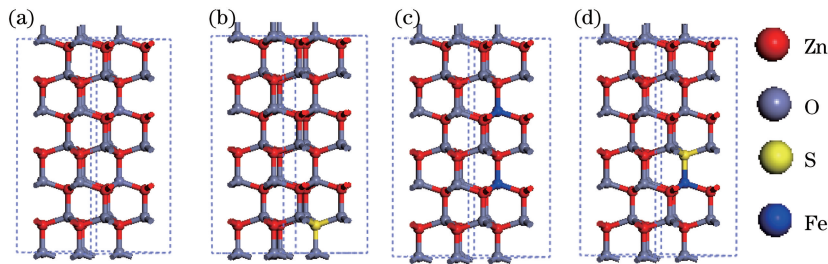


图 1 (a) 纯 ZnO、(b) S 掺杂 ZnO、(c) Fe 掺杂 ZnO 及 (d) Fe-S 共掺杂 ZnO($2\times 2\times 3$)超晶胞模型

Fig. 1 Super-cell models of (a) pure ZnO, (b) S-doped ZnO, (c) Fe-doped ZnO and (d) Fe-S co-doped ZnO

本工作计算方法为:基于密度泛函理论,利用 Materials Studio 6.0 软件中的 CASTEP 软件包^[26],采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用。计算中采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew,Burke 和 Ernzerhof^[27]来描述超晶胞在优化中电子间相互作用的交换关联能,能量收敛标准设为 1×10^{-6} eV/atom,平面波截止能设置为 340 eV,原子间相互作用力的收敛精度为 0.3 eV/nm,晶体应力不大于 0.05 GPa,采用 κ 点网格为 $4\times 4\times 2$ 的 Monkhorst-Pack 方案对布里渊区进行积分计算^[28]。

3 结果与讨论

3.1 优化结果

为了使计算结果更加可行,在计算之前对未掺杂 ZnO 和各掺杂 ZnO 体系分别进行了几何优化。表 1 给出了各掺杂 ZnO 体系的晶格常数和体积。优化结果表明:本征 ZnO 的 a 、 c 分别为 0.3287 nm 和 0.5292 nm, c/a 为 1.611,这与文献^[29]中的实验结果 $a=b=0.3258$ nm, $c=0.5220$ nm 相匹配,说明本工作所用模型切实可行。掺杂后,由于 Fe、S 原子半径不同于 Zn 和 O 原子的半径,所以当 Fe 代替 Zn、S 代替 O 后,ZnO 体系的晶格常数发生变化,如表 1 所示。

表 1 本征和各掺杂 ZnO 体系优化后的晶格常数和体积

Table 1 Lattice parameters and volume of optimized pure ZnO and doped ZnO systems

Parameters	Pure ZnO	Zn ₃₂ SO ₃₁	Zn ₃₀ Fe ₂ O ₃₂	Zn ₃₁ FeSO ₃₁
<i>a</i> /nm	0.3287	0.3307	0.3288	0.3310
<i>b</i> /nm	0.3287	0.3307	0.3288	0.3.10
<i>c</i> /nm	0.5292	0.5343	0.5280	0.5314
Cell volume /nm ³	5.7177	5.8432	5.7082	5.8221

3.2 能带结构

纤锌矿 ZnO 晶体各体系的能带结构如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,本征 ZnO 的能带结构为典型的直接带隙半导体结构,其禁带宽度(E_g)为 0.746 eV,与文献[16]的计算值(0.72 eV)相近,但与实验值(3.37 eV)相差很多。带隙的差距是由 GGA 近似带来的,这种理论计算中普遍存在的现象并不影响对带隙变化的分析^[30-31]。

与本征 ZnO 能带相比,当 S 掺入时,由于导带向下移动,体系禁带宽度减小为 0.528 eV。从图 2(c)和 (d)可以看出:Fe 掺杂 ZnO 体系和 Fe-S 共掺杂 ZnO 体系的禁带内均出现了杂质能级,这些杂质能级能够有效地分离 ZnO 产生的光生载流子,增强了 ZnO 的光催化效率。Fe 掺杂后,费米能级靠近导带,禁带中出现了 10 条浅施主能级,其宽度为 1.583 eV ($-1.248 \sim 0.335$ eV),这些施主能级中的电子很容易跃迁到导带中,并可以接受价带中的光生载流子,起到有效地分离光生电子和光生空穴的作用,增强了光催化性能,扩展了光谱吸收范围。对于 Fe-S 共掺杂 ZnO 体系的能带结构[图 2(d)],掺杂后在禁带中出现了 5 条杂质能级,其宽度为 1.511 eV ($-1.106 \sim 0.405$ eV),杂质能级的减少使得载流子浓度降低,因此 Fe-S 共掺杂 ZnO 体系的活性略低于 Fe 掺杂 ZnO 体系。

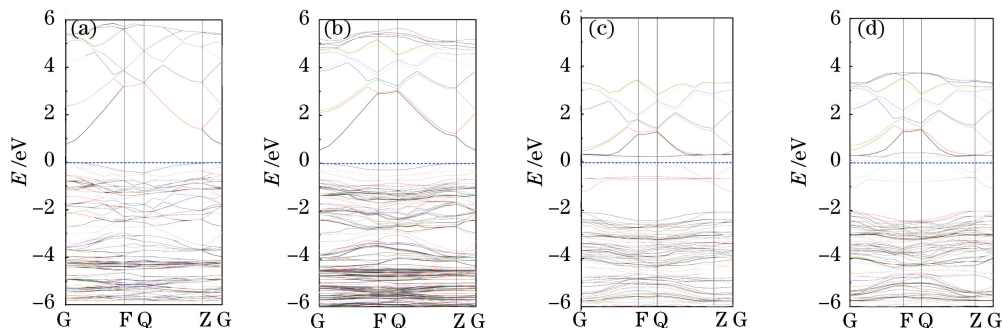


图 2 (a) 本征 ZnO、(b) S 掺杂 ZnO、(c) Fe 掺杂 ZnO 以及 (d) Fe-S 共掺杂 ZnO 的能带结构图

Fig. 2 Energy band structures of (a) pure ZnO, (b) S-doped ZnO, (c) Fe-doped ZnO and (d) Fe-S co-doped ZnO

3.3 态密度

为了更深入地分析本征 ZnO 以及各掺杂体系的电子态结构,图 3 只给出了对晶体性质影响较大的禁带附近各体系的总态密度和分态密度。从图 3(a)可以看出,本征 ZnO 的价带主要由 Zn 的 3d 态和 O 的 2p 态轨道杂化形成,价带顶主要由 O 的 2p 态组成,导带部分主要由 Zn 的 4s 态提供^[30]。图 3(b)显示,S 掺杂 ZnO 体系的价带主要由 O 的 2p 态、Zn 的 3d 态以及 S 的 3p 态贡献;而价带顶由 O 的 2p 态和 S 的 3p 态杂化而成,导带底主要由 Zn 的 4s 态决定,这与本课题组之前的工作结果一致^[30]。图 3(c)和(d)显示,Fe 掺杂体系中 Fe 的 3d 电子态主要位于费米能级附近,局域性较强,禁带中的杂质能级主要由 Fe 的 3d 态贡献。Fe-S 共掺杂 ZnO 体系中 Fe 的 3d 态情况与 Fe 单掺杂时有所不同,共掺杂时费米能级附近的电子态局域性减弱,数量明显减少。而对比价带中 S 的态密度分布发现,共掺杂情况下 S 的 3p 态的局域性也没有单掺 S 时强,而是分布在价带中及费米能级的附近。由此可以看出,共掺杂体系中 Fe、S 原子相互影响较大,削弱了各自的局域性,致使禁带中杂质能级的数量相比于 Fe 单掺杂时有所减少。

3.4 光学性质

在线性光学响应范围内,光的复介电函数中的介电函数虚部反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理,是能带体系最直接的表现形式,其表达式为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$,其中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$ 。这也

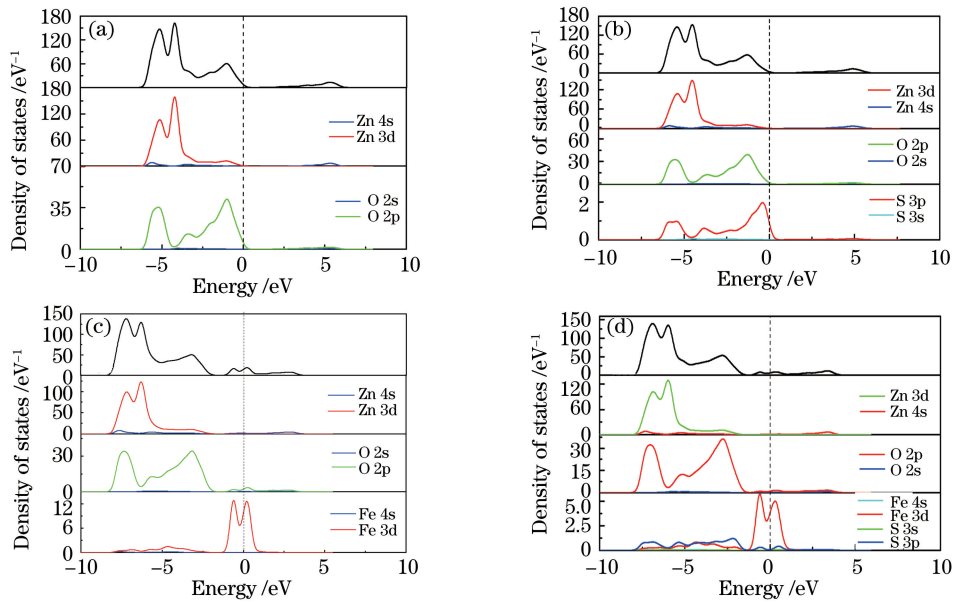


图 3 (a) 本征 ZnO、(b) S 掺杂 ZnO、(c) Fe 掺杂 ZnO 以及 (d) Fe-S 共掺杂 ZnO 的态密度图

Fig. 3 Density of states of (a) pure ZnO, (b) S-doped ZnO, (c) Fe-doped ZnO and (d) Fe-S co-doped ZnO

是通常由光的复介电函数来描述固体的宏观光学响应函数的原因。另外,根据 Kramers-Kroning 色散关系和直接跃迁概率可以推导出晶体介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 、虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 和吸收系数 $I(\omega)$ 等一系列光学参数^[30-32]。

为了在计算光学性质时与实验结果相比较,利用剪刀算符取 ZnO 禁带宽度的实验值 ($E_g = 3.37$ eV) 与计算值 ($E_g = 0.746$ eV) 之差 (2.624 eV) 进行了修正,得到各体系的光子能量与介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 的关系如图 4 所示。各体系的介电函数虚部与态密度紧密相连,本征 ZnO 体系的介电函数虚部有三个主要的峰,分别位于 2.08、6.13、10.13 eV 处。对比 ZnO 能带图和分态密度图可知,前两个峰分别是由价带顶附近 O 的 2p 态电子与导带底附近 Zn 的 4s 态电子之间的跃迁,以及价带中 Zn 的 3d 态的电子和 O 的 2p 态电子之间的跃迁激发引起的;第三个峰是由价带中 Zn 的 3d 态和 O 的 2s 态之间跃迁所致。Fe、S 掺杂后的 ZnO 体系都主要存在三个峰,S 掺杂时三个峰分别位于 2.18、5.9、10 eV 附近,谱线往低能方向红移,但不明显;Fe 掺杂时,峰值分别位于 0.24、3.93、9.7 eV 附近。从图 4 中发现,Fe 单掺杂和 Fe-S 共掺杂后,2.08 eV 附近的峰消失,而在低能端的 0.243、0.334 eV 处形成两个强度较明显的主介电峰,前者幅度较大,这主要是因为禁带中杂质能级的引入使得电子在杂质能级之间或者在杂质能级与导带之间的跃迁增强。

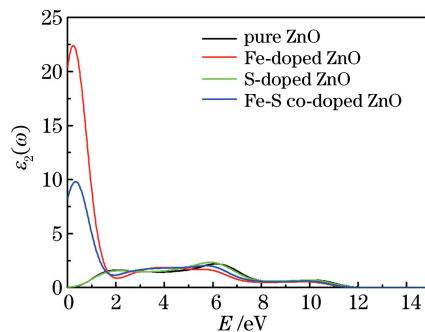


图 4 本征及掺杂 ZnO 的介电函数虚部

Fig. 4 Imaginary parts of dielectric function of pure and doped ZnO

本征及各体系掺杂 ZnO 的吸收谱如图 5 所示。由图 5 可知,本征 ZnO 的吸收谱集中在紫外区域。S 掺杂后 ZnO 体系光学吸收谱出现微小的红移,这与实验得到的结果^[25]相符。单掺杂 Fe 时,体系的紫外吸收边红移,且在 300~550 nm 波段可见光区域出现大幅度增强的吸收峰,这与实验所得结果^[12]相符。观察 Fe-S 共掺杂体系发现,其吸收谱的形态与 Fe 掺杂体系总体相同,但在 300~550 nm 波段的吸收系数有所降低,

这主要是由于 Fe-S 共掺杂体系中 S 的 3p 态与 Fe 的 3d 态产生较强的相互作用,使得费米能级处的杂质能级电子态密度局域性降低,能级数量减少,从而降低了光子跃迁的概率,使吸收系数降低。

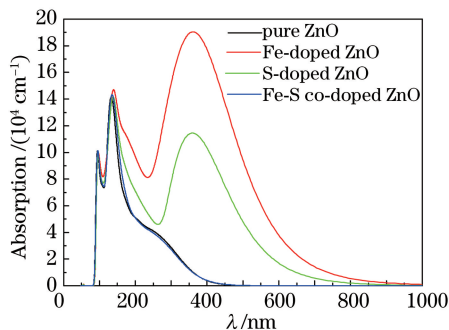


图 5 本征及掺杂 ZnO 的吸收谱

Fig. 5 Absorption spectra of pure and doped ZnO

4 结 论

通过对本征 ZnO 晶体及 Fe、S 元素掺杂 ZnO 晶体电子结构及光学性质的研究发现,Fe 及 Fe-S 共掺杂 ZnO 在禁带内存在杂质能级,Fe 单掺杂的杂质能级由 Fe 的 3d 态提供,Fe-S 共掺杂的杂质能级由 Fe 的 3d 态与 S 的 3p 态贡献,并且两者相互作用较强,削弱了彼此的局域性。从各体系的光学吸收谱中发现,Fe 及 Fe-S 掺杂 ZnO 体系的吸收系数在可见光范围内均有明显的提高,Fe-S 共掺杂 ZnO 体系的光学性质介于 Fe、S 单掺杂 ZnO 体系之间,但掺杂均增强了体系在可见光和紫外光区的光吸收能力,扩展了光谱响应范围。

参 考 文 献

- [1] Xie J, Wang H, Duan M, *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] Lai Y L, Meng M, Yu Y F, *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(3-4): 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] Yu Yongli, Zhai Xiuqing, Wang Naizhi, *et al.* Preparation of nanometer zinc oxide and its application in pnitrochlorobenzene 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.
- [5] Yin Qiaoxia, Huang Yuanming. Preparation and photocatalysis characteristics of ZnO nanotube films [J]. Micronanoelectronic Technology, 2016, 53(2): 124-128.
尹巧霞,黄远明. ZnO 纳米管薄膜的制备及其光催化特性[J]. 微纳电子技术, 2016, 53(2): 124-128.
- [6] Tian C, Zhang Q, Wu A, *et al.* Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalysts with excellent performance for dye photodegradation[J]. Chemical Communications, 2012, 48(23): 2858-2860.
- [7] Duan X W, Wang G Z, Wang H Q, *et al.* Orientable pore-size-distribution of ZnO nanostructures and their superior photocatalytic activity[J]. Cryst Eng Comm, 2010, 12(10): 2821-2825.
- [8] Iwata K, Fons P, Yamada A, *et al.* Bandgap engineering of ZnO using Se[J]. Physica Status Solidi, 2002, 229(2): 887-890.
- [9] Zhang X H, Li L Y, Su J, *et al.* Bandgap engineering of Ga_xZn_{1-x}O nanowire arrays for wavelength-tunable light-emitting diodes[J]. Laser Photonics, 2014, 8(3): 429-435.
- [10] Yu Changlin, Yang Kai, Yu Jimei, *et al.* Effects of rare earth Ce doping on the structure and photocatalytic performance of ZnO[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(2): 505-512.

- 余长林, 杨 凯, 余济美, 等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 505-512.
- [11] Shen Yibin, Zhou Xun, Xu Ming, *et al.* Electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metals [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(6): 3440-3445.
沈益斌, 周 勋, 徐 明, 等. 过渡金属掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质[J]. 物理学报, 2007, 56(6): 3440-3445.
- [12] Karamat S, Rawat R S, Lee P, *et al.* Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24(2): 142-149.
- [13] Wang Yankun, Li Chengwei, Zhang Jianmin. Preparation and optical properties of Co-doped ZnO nanorods by electrodeposition method[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2011, 32(4): 536-542.
王艳坤, 李成未, 张建民. Co 掺杂 ZnO 纳米棒的电沉积法制备及其光学性能[J]. 半导体光电, 2011, 32(4): 536-542.
- [14] Inpasalini M S, Rajesh P V, Das D, *et al.* Structural, optical and magnetic studies of co-doped mesoscopic ZnO nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(2): 1053-1059.
- [15] Li Honglin, Zhang Zhong, Lü Yingbo, *et al.* First principles study on the electronic and optical properties of ZnO doped with rare earth[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(4): 047101.
李泓霖, 张 仲, 吕英波, 等. 第一性原理研究稀土掺杂 ZnO 结构的光电性质[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 047101.
- [16] Zhang X D, Guo M L, Shen Y Y, *et al.* Electronic structure and optical transition in heavy metal doped ZnO by first-principle calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2012, 54: 75-80.
- [17] Yamamoto T. Codoping for the fabrication of p-type ZnO[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421: 100-106.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Du Jun, Zhan Ketao, Shao Xiaohong, *et al.* First-principles study of N-S co-doped ZnO [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2013, 40(6): 88-92.
杜 军, 战可涛, 邵晓红. N-S 共掺杂 ZnO 的第一性原理研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2013, 40(6): 88-92.
- [21] He Jingfang, Zheng Shukai, Zhou Pengli, *et al.* First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(4): 046301.
何静芳, 郑树凯, 周鹏力, 等. Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2014, 63(4): 046301.
- [22] Yu Zemin, Wei Shanshan, Chu Xiaochen. Study on the electronic structure of Fe-N element doped ZnO[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2014, 19(4): 63-66.
俞泽民, 魏珊珊, 楚晓晨. Fe-N 共掺杂 ZnO 电子结构理论的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2014, 19(4): 63-66.
- [23] Lu Yao, Wang Peiji, Zhang Changwen, *et al.* Study of material properties of Fe, S Co-doped SnO₂ by first principles [J]. *Acta Physica sinica*, 2012, 61(2): 023101.
逯 瑶, 王培吉, 张昌文, 等. Fe, S 共掺杂 SnO₂ 材料的第一性原理分析[J]. 物理学报, 2012, 61(2): 023101.
- [24] Wu Guohao, Zheng Shukai, Liu Lei. First-principles study on Fe-S co-doped anatase TiO₂ [J]. *Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 852-858.
吴国浩, 郑树凯, 刘 磊. Fe-S 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 852-858.
- [25] Li Jianguo, Jiang Xiangdong, Wang Jimin, *et al.* Optical and electrical properties of S-doped ZnO thin films [J]. *Materials Review*, 2012, 26(6): 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, 2012, 26(6): 20-23.
- [26] Segall M, Lindan P, Probert M, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(11) : 2717-2744.

- [27] Wang W H, Zhao G Z. First principles study of the electronic energy bands and state density of lithium-doped narrow armchair graphene nanoribbons[J]. Solid State Communications, 2013, 166(7): 6-11.
- [28] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physics Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [29] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, *et al.* Local structure of condensed zinc oxide[J]. Physics Review B, 2003, 68(10): 185-192.
- [30] Han Weichao, Zhang Song, Duan Guangjie, *et al.* Study on electronic structure and optical properties of S-doped ZnO using first-principles[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 071604.
韩伟超, 张 颂, 段光杰, 等. S 掺杂纤锌矿 ZnO 的光催化性质的第一性原理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 071604.
- [31] Wu Guohao, Zheng Shukai, Liu Lei, *et al.* First-principles study on W-S co-doped anatase titanium dioxide[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(22): 223101.
吴国浩, 郑树凯, 刘 磊, 等. W-S 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(22): 223101.
- [32] Shen Xuechu. Spectra and optical properties of semiconductor[M]. Beijing: Science Press, 2002.
沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2002.