

文章编号: 2095-4980(2020)04-0744-06

## Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结可见光吸收特性的第一性原理

董明慧, 杜爱燕, 苑光明, 李晓杰

(齐鲁理工学院 基础部, 山东 济南 250200)

**摘要:** ZnO/GaN 异质结带隙宽度较宽, 制约了对可见光的吸收。为研究 Ag 对 ZnO/GaN 异质结可见光吸收的影响, 在(1-100)非极性面上构建 GaN/ZnO 异质结, 并用 Ag 分别取代不同位置的 Zn 和 Ga 原子, 采用第一性原理计算 Ag 掺杂对 ZnO/GaN 异质结稳定性、电子结构、光学性质和带边位置的影响。研究表明: Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结形成能为负值, 结构稳定; Ag 置换 Zn 和 Ga 使带隙宽度由 2.93 eV 分别减小至 2.7 eV 和 2.3 eV, 吸收系数和光电导产生红移, 有利于可见光的吸收, Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结具有良好的光催化活性。

**关键词:** ZnO/GaN 异质结; 结构稳定性; 可见光吸收; 第一性原理; 态密度; Ag 掺杂

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>1; O641 **文献标志码:** A **doi:** 10.11805/TKYDA2019372

## First principle on visible light absorption characteristics of Ag doped ZnO/GaN heterojunction

DONG Minghui, DU Aiyang, YUAN Guangming, LI Xiaojie

(Department of Basic, Qilu Institute of Technology, Jinan Shandong 250200, China)

**Abstract:** The band gap width of ZnO/GaN heterojunction is large, which restricts absorption of visible light. In order to study the effects of Ag on the visible light absorption of ZnO/GaN heterojunction, GaN/ZnO heterojunction is constructed on the (1-100) nonpolar plane, and Ag is utilized to replace Zn and Ga atoms at different positions, respectively. Then, the influence of Ag doping on the stability, electronic structure, optical properties and band edge position of ZnO/GaN heterojunction is calculated by first principle. The results reveal that the system of Ag doped ZnO/GaN heterojunction is stable because of the negative formation energy. For Ag replaced Zn and Ga, the band gap width decreases from 2.93 eV to 2.7 eV and 2.3 eV, which results in red shift of absorption coefficient as well as photoconductivity, and is beneficial to the absorption of visible light. Finally, Ag doped ZnO/GaN heterojunction has excellent photocatalytic activity.

**Keywords:** ZnO/GaN heterostructure; structural stability; visible light absorption; first principle; Density Of State(DOS); Ag doping

环境污染和能源危机是人类面临的 2 个重要问题, 因此寻找一种可替代传统化石燃料的新型能源已迫在眉睫<sup>[1-2]</sup>。氢能源由于热值高、无污染被认为是 21 世纪最重要的新兴能源。自 1972 年 Fujishima<sup>[3]</sup>发现金红石相 TiO<sub>2</sub> 经紫外线照射可产生氢气以来, 光催化水制氢得到广泛关注<sup>[4-5]</sup>。但由于紫外线在太阳光中仅占到约 5% 左右, 而占太阳光约 50% 的可见光还没有发现有光解水制氢的现象, 因此发展利用太阳光尤其是可见光水解制氢的新技术显得非常重要。

GaN 和 ZnO 是常见的半导体发光材料, 由于 Ga 和 Zn、N 和 O 在元素周期表中位置相邻, 两者具有类似的化学性质和半径, 因此 4 种元素互溶能综合所有元素的优点。2005 年日本东京大学的 Domen<sup>[6]</sup>课题组首次通过 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO 混合成功制备出四元固溶体(GaN)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub> 全新光催化剂并实现了在 420~450 nm 可见光区间产氢 5.9% 的效果, 因此四元固溶体(GaN)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub> 得到广泛研究<sup>[7-10]</sup>。但固溶后的晶体多为纤锌矿结构, 导致导电

收稿日期: 2019-09-28; 修回日期: 2019-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51602102); 2019 年高校科技计划资助项目(QL19K033)

作者简介: 董明慧(1984-), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为半导体薄膜材料。email:dongmh\_tyut@163.com

和价带存在重合的现象,不利于可见光的吸收<sup>[11-12]</sup>。研究发现,纤锌矿结构的 GaN/ZnO 异质结具有第二类型的能带排列<sup>[13]</sup>,能够很好地分离光生电子和空穴<sup>[14-15]</sup>,有效延长光生载流子的使用寿命。且纤锌矿结构的 GaN 和 ZnO 晶格错配度仅为 1.86%<sup>[13]</sup>,形成的异质结应力较小,结合稳定,因此纤锌矿结构的 GaN/ZnO 异质结被广泛用于 LED、光催化材料等领域<sup>[16]</sup>。虽然 GaN/ZnO 异质结能够很好地分离光生电子和空穴,但带隙宽度仍较大。掺杂能够有效改变带隙宽度,因此各类金属和非金属掺杂半导体改善得到广泛研究。其中 Ag 在改善半导体光学性质方面有广泛应用。通过第一性原理,ZHANG 等<sup>[17]</sup>发现 Ag 在价带顶存在浅受主能级,减小了带隙宽度。PAUPARTE 等<sup>[18]</sup>研究发现 Ag 掺杂 ZnO 后,Ag 的 4d 态和 O 的 2p 态存在轨道杂化,使得费米能级向价带方向移动。CHEN<sup>[19]</sup>等研究发现 Al-Ag 共掺杂 ZnO 后,Al-3p 态和 Ag-5s 态存在杂化,减小了带隙宽度。YOUSEFI<sup>[20]</sup>发现 Ag 掺杂 ZnO 后在 398 nm 处产生强烈的吸收峰,主要是由于 Ag 包覆于 ZnO 纳米颗粒中心产生的表面等离子体共振对光波有很强的吸收,XIE<sup>[21]</sup>发现金属 Ag 作为 GaN 的栅极能显著提高发光效率,这主要是由于微栅极结构能够有效促进表面等离子体激元与光波的相互作用,从而提高发光效率。虽然 Ag 能够调节 ZnO 和 GaN 的带隙宽度,且 Ag 对 ZnO/GaN 异质结的影响在实验上已有研究<sup>[22]</sup>,但 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结对可见光吸收影响的理论分析还未见报道。鉴于此,本文采用基于密度泛函理论的第一性原理研究 Ag 对 ZnO/GaN 异质结可见光吸收的影响,为设计新型可见光催化剂提供理论依据。

## 1 计算方法与模型构建

### 1.1 计算方法

计算过程采用基于密度泛函理论的第一性原理,Kohn-Sham 交换关联能采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)函数。采用超软赝势(Ultra-Soft Pseudo Potential, USPP)<sup>[23]</sup>描述价电子与离子实之间的相互作用。经收敛测试,截断能设置为 450 eV,Monkhorst-Pack<sup>[24-25]</sup> k 点网络密度选取为  $5 \times 5 \times 2$ 。自洽收敛条件设为:总能量小于  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom;最大 Hellmann-Feynman 力偏差小于 0.01 eV/atom;最大应力偏差低于 0.05 GPa;最大位移偏差小于  $5.0 \times 10^{-3}$  nm。元素的电子组态为 Ga:  $3d^{10}4s^24p^1$ ; N:  $2s^22p^3$ ; Zn:  $3d^{10}4s^2$ ; O:  $2s^22p^4$ ; Ag:  $4d^{10}5s^1$ 。

### 1.2 计算模型

通常情况下 GaN 和 ZnO 属于纤锌矿结构,具有六方晶系的六方密堆积结构,点群 6/mmm,空间群 P63mc。Ga(Zn)原子位于四面体间隙中,周围 4 个 N(O)原子位于四面体顶角。有关 GaN 和 ZnO 的已有研究大多集中在极性面即(1000)面,但研究表明,由于极性面存在自发极化电场和压电极化电场,容易导致量子陷阱和超晶格结构中的空穴-电子对分离,即量子限制 Stark 效应<sup>[26-27]</sup>,从而引起可见光吸收效率下降,因此本文选取常见的(1-100)非极性面作为构建 GaN/ZnO 异质结的基础,图 1 为 ZnO/GaN 异质结。为验证计算方法的有效性,对纤锌矿结构的 GaN 和 ZnO 晶胞进行结构优化,优化后的晶格常数分别为 ZnO:  $a=b=0.325$  nm, $c=0.529$  nm; GaN:  $a=b=0.312$  nm, $c=0.513$  nm,而 ZHU 等<sup>[28]</sup>计算得到的 ZnO 的  $a=b=0.324$  9 nm, $c=0.52$  nm; MOSES 等<sup>[29]</sup>计算得到的 GaN 的  $a=b=0.321$  nm, $c=0.523$  nm,可以看出,GGA+PBE 计算得到的结果与前人得到的非常接近,因此计算方法可行。

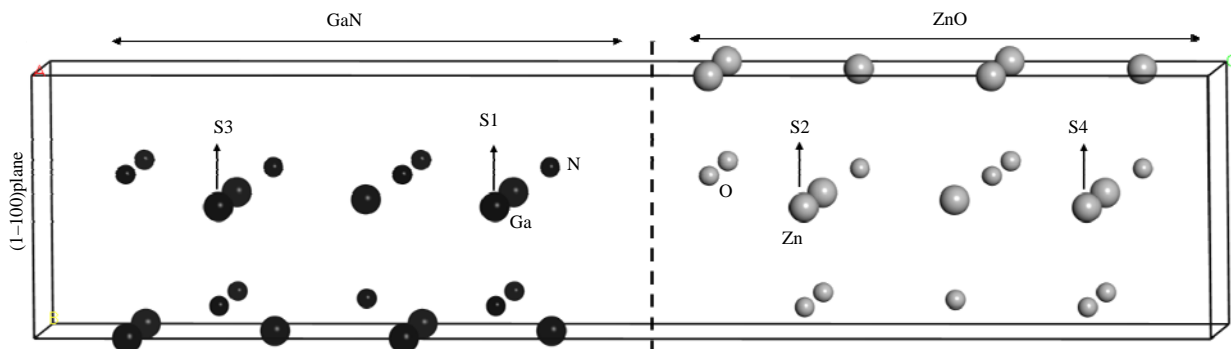


Fig.1 Structure of ZnO/GaN heterostructure  
图 1 ZnO/GaN 异质结结构

## 2 结果与讨论

### 2.1 形成能

形成能反映化合物形成的难易程度，形成能越小，说明越容易形成；反之，则不易形成。形成能的计算方法如下<sup>[30-31]</sup>：

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pristine}} - \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{X}} \quad (1)$$

式中： $E_{\text{form}}$  为形成能； $E_{\text{doped}}$  为掺杂结构总能量； $E_{\text{pristine}}$  为未掺杂结构总能量； $\mu_{\text{Ag}}$  为 Ag 原子的化学势； $\mu_{\text{X}}$  为 Ga 或 Zn 的化学势。

表 1 为 Ag 分别置换不同位置的 Ga 和 Zn 原子得到的形成能，可以看出，Ag 置换 Ga 和 Zn 的形成能都是负值，因此结构容易形成。Ag 置换

position	S1	S2	S3	S4
formation energy/eV	-3.32	-3.65	-2.74	-2.96

GaN/ZnO 界面处即 S1 处的 Ga 和 S2 位置处的 Zn 的形成能分别为 -3.32 eV, -3.65 eV，而置换 S3 和 S4 处的形成能则分别为 -2.74 eV 和 -2.96 eV，界面处的形成能相比基体内的更低，因此 Ag 原子更容易在界面处形成稳定结构。因此关于光学性质的研究只研究 Ag 置换 GaN/ZnO 界面处即 S1 处的 Ga 和 S2 处的 Zn 两种情况。

### 2.2 吸收系数

图 2 为 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结的吸收系数，可以看出，在可见光区间(1.64~3.19 eV)，纯净的 ZnO/GaN 异质结对可见光几乎没有吸收，这主要是带隙宽度较大造成的。Ag 原子掺杂后吸收谱向低能级方向移动，即产生了红移，其中 Ag 置换 Zn 原子效果不是很明显，但 Ag 置换 Ga 后吸收系数产生明显的红移，且在 4.12 eV 处产生明显的吸收峰  $118\ 541\ \text{cm}^{-1}$ ，说明 Ag 置换 Ga 能明显增强 ZnO/GaN 异质结对可见光的吸收。Ga 和 Zn 同时被置换后，相比 Ag 单独置换 Ga，吸收峰略向低能级方向移动了 0.3 eV，但吸收峰强度却增大到  $155\ 823\ \text{cm}^{-1}$ ，因此 Ag 同时置换 Ga 和 Zn 能明显增强对可见光的吸收。

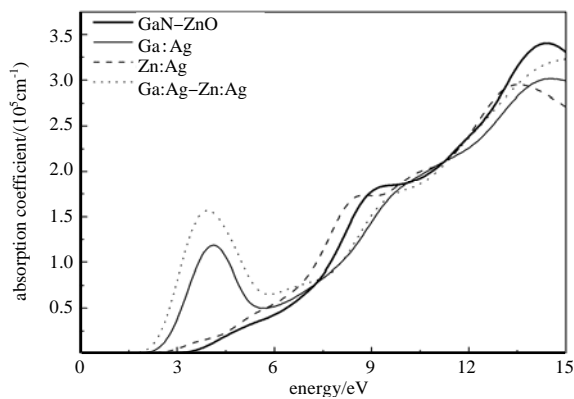


Fig.2 Absorption coefficient of Ag doped ZnO/GaN heterostructure  
图 2 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结的吸收系数

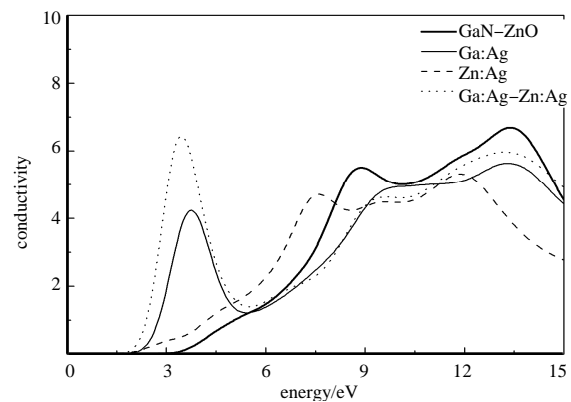


Fig.3 Optical conductivity of Ag doped ZnO/GaN heterostructure  
图 3 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结的光电导

### 2.3 光电导

当半导体材料受光照时，由于吸收了光子，价带顶的电子跃迁至导带底，电子跃迁后在价带留有空穴而在导带产生自由电子，因此半导体的非平衡载流子浓度发生变化。载流子浓度的变化必然导致材料电导率的变化，这种由光照射引起的电导率称为光电导或光导。图 3 为 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结的光电导，从图中可以看出，在可见光区间，光导图像与吸收系数非常相似：Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结的光电导发生红移，相比于 Ag 置换 Zn 元素，Ag 置换 Ga 光电导红移更为明显，而 Ag 同时置换 Ga 和 Zn 光电导最大，说明导电性能最强，有利于光生载流子的产生和移动，因此 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结有利于提高光生电流。

### 2.4 态密度

为从电子层面研究 Ag 掺杂对 ZnO/GaN 光学性质的影响，分别计算 Ag 置换 Ga 和 Zn 后的电子态密度。图 4 为计算得到的态密度图。图 4(a)是纯净的 ZnO/GaN 的态密度图，可以看出，该异质结的价带顶部主要由 Ga 的 4s,4p 态，Zn 的 3d 态，O 和 N 的 2p 态组成，导带底主要由 Ga 的 4s,4p 态，Zn 的 3p 态，O 和 N 的 2p 态组

成。图 4(b)是 Ag 置换 Zn 之后的态密度图，可以看出 Ag 置换 Zn 之后，态密度整体向低能级方向移动。根据固体能带理论可知，态密度向低能级方向移动，说明掺杂体系的总能量降低，体系更加稳定，这与形成能计算结论一致。由于 Ag 原子的 5s 态导带底相比其他原子的要低，故导带底下移，带隙宽度由未掺杂时的 2.93 eV 减小至 2.7 eV，同时 N 的 2p 和 Ag 的 4d 态在 -1 eV 附近存在轨道杂化，增强了系统的稳定性。图 4(c)是 Ag 置换 Ga 之后的态密度图，可以看出 Ag 置换 Ga 之后，在带隙中的 2~2.5 eV 位置处存在 Ag 的 4d 杂质态和 N 的 2p 杂质态。该杂质态处于带隙之中，一方面可以有效减小带隙宽度，另一方面能够有效促进电子的跃迁：价带顶部的电子首先跃迁到带隙中的杂质态，再跃迁到导带底，因此有利于可见光的吸收。另外 Ga 原子的导带和 Zn 原子、Ag 原子存在很大交叠，根据固体能带理论，电子交叠会导致能带变宽，因此导带底部向低能级方向延伸使带隙宽度减小至 2.3 eV。图 4(d)是 Ag 置换 Ga 和 Zn 的态密度图，对比图 4(b)~4(c)可以看出，带隙宽度相比单独置换 Ga 和 Zn 进一步减小。

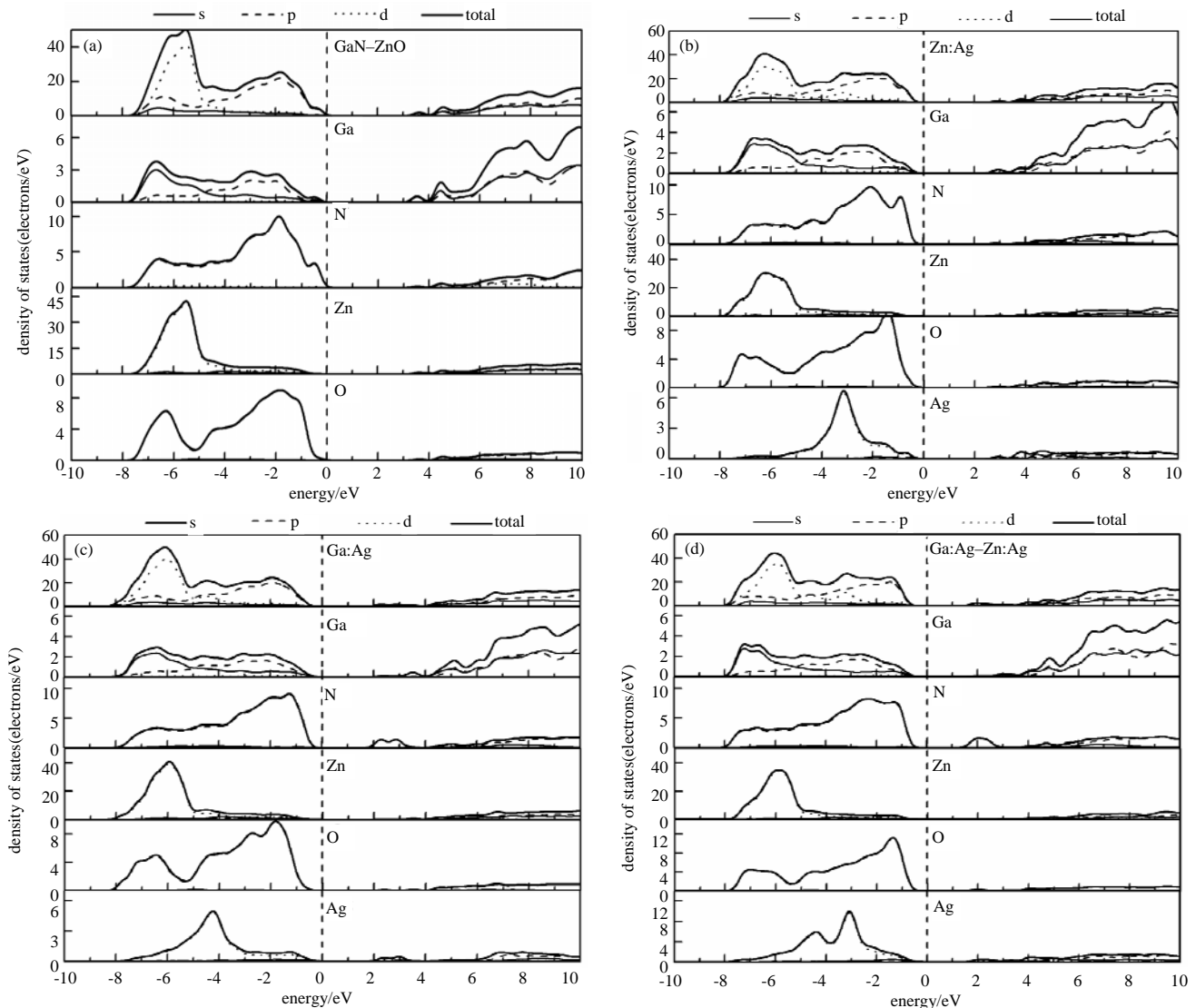


Fig.4 (a)~(d) are density of states(DOSs) of pristine, Ag substituting for Zn, Ag substituting for Ga and Ag substituting for Ga-Zn, respectively  
图 4 (a)~(d)分别是纯净的 ZnO/GaN 异质结、Ag 置换 Zn、Ag 置换 Ga 以及 Ag 同时置换 Zn 和 Ga 对应的态密度图

## 2.5 带边位置

对于半导体，带边位置与氧化还原反应的关系非常紧密。带边位置可由式(2)~(3)计算得到<sup>[32]</sup>。其中  $X$  是研究体系的平均电负性， $E_c$  是标准氢电势(Normal Hydrogen Electrode, NHE)，约为 4.5 eV， $E_g$  是带隙宽度。

$$E_{CB} = X - E_c - \frac{1}{2}E_g \quad (2)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (3)$$

图 5 为 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结的带边位置。经计算, 纯净的 ZnO/GaN 异质结导带边和价带边的电势分别为  $-0.42 \text{ eV}$  和  $2.51 \text{ eV}$ 。Ag 置换 Zn、Ag 置换 Ga 和 Ag 同时置换 Zn-Ga 后的导带边位置分别为  $-0.45 \text{ eV}$ 、 $-0.53 \text{ eV}$  和  $-0.55 \text{ eV}$ , 可以看出导带边位置一直在减小, 说明还原性在增强。同时导带边的电势低于  $\text{H}^+/\text{H}_2$  的还原电势 ( $0 \text{ eV vs. NHE}$ )。计算得到 3 种置换体系的价带边位置分别  $2.3 \text{ eV}$ 、 $1.98 \text{ eV}$  和  $1.8 \text{ eV}$ , 价带边位置靠近  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的氧化电势 ( $1.23 \text{ eV vs. NHE}$ ), 说明氧化性在减弱。根据光解水的基本条件<sup>[33]</sup>: 光催化剂的价带边的电势应高于  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的氧化电势, 同时导带边的电势应低于  $\text{H}^+/\text{H}_2$  的还原电势。从图 5 可以看出, 虽然 Ag 置换 Zn、Ga 后的氧化性减弱, 但仍高于  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的氧化电势, 依然具有良好的氧化性。综合分析带边位置可知 Ag 置换 Zn、Ga 后, 满足光催化分解水的条件。

### 3 结论

基于密度泛函理论的第一性原理研究了 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结的结构稳定性、光学吸收系数、光电导、带边位置和态密度。通过计算形成能发现 Ag 置换 Ga 和 Zn 的形成能都是负值, 都能形成稳定结构, 但 Ag 置换异质结界面的形成能更小, 因此容易偏聚在界面处。Ag 置换 Ga 和 Zn 后, 吸收系数和光电导都产生红移, 尤其是 Ag 置换 Ga 后, 在  $4.12 \text{ eV}$  处产生明显的吸收峰  $118541 \text{ cm}^{-1}$ 。Ag 置换 Ga 后在带隙中引入了 Ag 的 4d 杂质态, 能够有效减小带隙宽度, 促进对可见光的吸收。分析带边位置发现, Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结满足光催化制氢条件, 这为设计新的光催化材料提供了理论依据。本文计算了单个原子掺杂 ZnO/GaN 异质结对可见光吸收和光催化性质的影响规律, 但没有考虑 Ag 不同含量对光吸收和催化特性的影响, 这是今后的研究重点。

#### 参考文献:

- [1] SREEDHAR A, REDDY N I, TA Q T H, et al. Plasmonic Ag nanowires sensitized ZnO flake-like structures as a potential photoanode material for enhanced visible light water splitting activity[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, (832):426–435. doi:10.1016/j.jelechem.2018.11.042.
- [2] SREEDHAR A, REDDY N I, QUI T T H, et al. Facile growth of novel morphology correlated Ag/Co-doped ZnO nanowire/flake-like composites for superior photoelectrochemical water splitting activity[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6):6985–6993.
- [3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358):37–38. doi:10.1038/238037a0.
- [4] CHANG J, JIANG Z Y, ZHANG Z Y, et al. Theoretical studies of photocatalytic behaviors of isoelectronic C/Si/Ge/Sn-doped  $\text{TiO}_2$ :DFT+U[J]. *Applied Surface Science*, 2019(484):1304–1309. doi:10.1016/j.apsusc.2018.12.252.
- [5] MOHAMED M M, BAYOUMY W A, EL-ASHKAR T Y M, et al. Graphene oxide dispersed in N-TiO<sub>2</sub> nanoplatelets and their implication in wastewater remediation under visible light illumination: photoelectrocatalytic and photocatalytic properties[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(1):102884–102896. doi:10.1016/j.jece.2019.102884.
- [6] MAEDA K, TAKATA T, HARA M, et al. GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(23):8286–8287. doi:10.1021/ja0518777.
- [7] WANG D, ZHANG M L, ZHUANG H J, et al. The photocatalytic properties of hollow  $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  composite nanofibers synthesized by electrospinning[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396(2):888–896. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.053.
- [8] REN B, ZHANG X, ZHAO M, et al. Significant enhancement in photocatalytic activity of  $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  nanowires via solubility and crystal facet tailoring[J]. *AIP Advances*, 2018, 8(1):015206–015212. doi:10.1063/1.5009307.
- [9] LI J, LIU B, YANG W, et al. Solubility and crystallographic facet tailoring of  $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  pseudobinary solid-solution nanostructures as promising photocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6):3694–3703. doi:10.1039/C5NR08663A.
- [10] CHEN D P, LOSOVYI Y, SKRABALAK S E. n-Type doping of visible-light-absorbing  $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  with aliovalent Sn/Si substitutions[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25):13250–13258. doi:10.1021/acs.jpcc.7b08304.

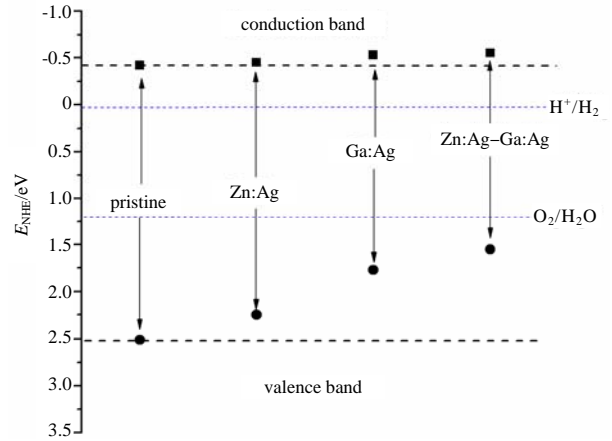


Fig.5 Band edge positions of Ag doped ZnO/GaN heterostructure  
图 5 Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结带边位置

- [11] LI L, MUCKERMAN J, HYBERTSEN M S, et al. Phase diagram, structure and electronic properties of  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  solid solutions from DFT-based simulations[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(13):1607–1619. doi:10.1103/PhysRevB.83.134202.
- [12] VALENTIN C D. Electronic structure of  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{N}_{1-x}\text{O}_x$  photocatalyst for water splitting by hybrid Hartree–Fock density functional theory methods[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(15):7054–7062. doi:10.1021/jp9112552.
- [13] WANG Z H, ZHAO M W, WANG X P, et al. Hybrid density functional study of band alignment in ZnO–GaN and ZnO– $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ –GaN heterostructures[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(45):15693–15698.
- [14] ZHANG Y, WU Z F, GAO P F, et al. Enhanced visible light absorption in ZnO/GaN heterostructured nanofilms[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 704(5):478–483. doi:10.1016/j.jallcom.2017.02.096.
- [15] ZHANG Y, FANG D Q, ZHANG S L, et al. Structural and electronic properties of ZnO/GaN heterostructured nanowires from first-principles study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4):3097–3102. doi:10.1039/c5cp06564j.
- [16] PENG Y Y, QUE M L, HAN E L, et al. Achieving high-resolution pressure mapping via flexible GaN/ZnO nanowire LEDs array by piezo-phototronic effect[J]. *Nano Energy*, 2019, 58(4):633–640. doi:10.1016/j.nanoen.2019.01.076.
- [17] 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(1):75–80. doi:10.1016/j.commatsci.2011.10.003.
- [18] PAUPARTE T, LUPAN O, ZHANG J, et al. Low temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays, DFT study, and application to light emitting diode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22):11871–11880.
- [19] CHEN H, QU Y, SUN L, et al. Band structures and optical properties of Ag and Al co-doped ZnO by experimental and theoretic calculation[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, 114(10):113602–113608.
- [20] YOUSEFI H R, HASHEMI B. Photocatalytic properties of Ag@Ag-doped ZnO core-shell nanocomposite[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019(375):71–76. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.02.008.
- [21] XIE R J, LI Z Q, LI X, et al. Emission enhancement of light-emitting diode by localized surface plasmon induced by Ag/p-GaN double grating[J]. *Optics Communications*, 2018(419):108–113. doi:10.1016/j.optcom.2018.03.012.
- [22] 余春燕, 户芳, 梅伏洪, 等. Ag 掺杂对 n-ZnO 纳米棒/p-GaN 异质结结构和发光性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(2):289–294. (YU Chunyan, HU Fang, MEI Fuhong, et al. Effect of Ag-doping on structural and photoluminescence properties of n-ZnO nanorods/p-GaN heterojunction[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 34(2):289–294.) doi:10.11862/CJIC.2018.033.
- [23] BARTOK A P, YATES J R. Ultrasoft pseudopotentials with kinetic energy density support: implementing the modified Becke–Johnson potential[J]. *Physical Review B*, 2019, 99(23):235103–235111. doi:10.1103/PhysRevB.99.235103.
- [24] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12):5188–5192.
- [25] 官德斌, 杨芳, 余堃, 等. 基于第一性原理的单层 SnSe<sub>2</sub> 二维薄膜的气敏效应[J]. *太赫兹科学与电子信息学报*, 2019, 17(3):509–514. (GUAN Debin, YANG Fang, YU Kun, et al. Gas sensing properties on SnSe<sub>2</sub> single atom layer: first principle study[J]. *Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology*, 2019, 17(3):509–514.) doi:10.11805/TKYDA201903.0509.
- [26] DENG H X, LUO J W, WEI S H. Chemical trends of stability and band alignment of lattice-matched II–VI/III–V semiconductor interfaces[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(7):075315–075322. doi:10.1103/physrevb.91.075315.
- [27] ZHANG H J, WU D H, TANG Q, et al. ZnO–GaN heterostructured nanosheets for solar energy harvesting: computational studies based on hybrid density functional theory[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6):2231–2237.
- [28] ZHU Y Z, CHEN G D, YE H G, et al. Electronic structure and phase stability of MgO, ZnO, CdO, and related ternary alloys[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(24):245209–245215. doi:10.1103/physrevb.77.245209.
- [29] MOSES P G, MIAO M, YAN Q, et al. Hybrid functional investigations of band gaps and band alignments for AlN, GaN, InN, and InGaN[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(8):084703–084713. doi:10.1063/1.3548872.
- [30] ZHOU Y D, ZHAO Z Y. Interfacial structure and properties of TiO<sub>2</sub> phase junction studied by DFT calculations[J]. *Applied Surface Science*, 2019(485):8–21. doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.193.
- [31] LIU G, YANG P. Numerical investigation on photoelectric properties of Nb, N co-doped TiO<sub>2</sub>[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019(129):130–138. doi:10.1016/j.spmi.2019.03.019.
- [32] NETHERCOT A H. Prediction of fermi energies and photoelectric thresholds based on electronegativity concepts[J]. *Physical Review Letters*, 1974, 33(18):1088–1091. doi:10.1103/physrevlett.33.1088.
- [33] CHEN X, SHEN S, GUO L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11):6503–6570. doi:10.1021/cr1001645.