

表面修饰调控单层 ZnS 电子结构和光学性质

吴迪^{1,2}, 熊子谦¹, 方文玉¹

(1. 湖北医药学院 公共卫生与管理学院, 十堰 442000; 2. 新疆大学 软件学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 为了研究 H, F 修饰单层 ZnS 对其电子结构和光学性质的影响, 建立了 H 修饰、F 修饰以及 H-F 共同修饰单层 ZnS 晶体结构. 采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了各二维材料的晶体结构、稳定性、电子结构和光学性质. 计算结果表明, 单层 ZnS 是一种准平面结构, 经过修饰后则转变为褶皱六元环结构, 且修饰后的 ZnS 具有很好的稳定性. 电子结构表明, 单层 ZnS 是一种直接带隙半导体, 其计算能隙为 2.625 eV, H 修饰 ZnS 会导致其能隙增大, 且转变为间接带隙半导体, F 修饰和 H-F 共修饰则使得 ZnS 能隙不同程度减小. 载流子有效质量结果显示, 单层 ZnS 为轻空穴重电子型半导体, H 或 F 修饰会导致半导体的空穴有效质量显著增大, 电子有效质量的变化则相对较小. 光学性质表明, H, F 修饰会导致 ZnS 的吸收边发生蓝移, 其中 F 修饰, H-F 共修饰(H 与 Zn 同侧, F 与 S 同侧) ZnS 对短中波紫外线的吸收效果明显增强, 表明其在未来光电子领域有着广阔的应用前景.

关键词: 单层 ZnS; 第一性原理; 电子结构; 有效质量; 光学性质

中图分类号: O469; O482 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.014004

Electronic structures and optical properties of the surface regulated two-dimensional ZnS

WU Di^{1,2}, XIONG Zi-Qian¹, FANG Wen-Yu¹

(1. Public Health and Management School, Hubei University of Medicine, Shiyan 442000, China;
2. School of Software, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: We study the electronic structures and optical properties of two-dimensional ZnS modified by H and F. Based on the first-principles of density functional theory (DFT), the crystal structures, stability, electronic structures and optical properties of these two-dimensional materials are calculated. The results show that the two-dimensional ZnS is a quasi-planar structure, which can transform into buckling six-membered ring structure after modification. Phonon dispersion and formation energy analysis reveal that all the chemically decorated ZnS are energetically favorable and could be synthesized. The electronic structures indicate that the two-dimensional ZnS is a direct bandgap semiconductor with energy gap of 2.625 eV. In addition, H modified ZnS will increase its energy gap and turn it into an indirect band gap semiconductor, while F modified or H-F co-modified ZnS will reduce its energy gap. The effective mass shows that the two-dimensional ZnS is a light-hole, heavy-electron type semiconductor. After H or F modification, the electron effective mass of ZnS increases significantly, but the change of electron effective

收稿日期: 2020-02-05

基金项目: 湖北医药学院人才启动金项目(2018QDJZR22)

作者简介: 吴迪(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料仿真软件开发. E-mail: 1003861689@qq.com

通讯作者: 方文玉. E-mail: jzfangwenyu@163.com

tive mass is relatively small. Optical properties show that ZnS modified by H and F will lead to blue shift of its absorption edge, among them, the F modified and H-F co-modified (H and Zn on one side, F and S on the other) ZnS significantly enhance the absorptions of short-wavelength and middle-wave-length ultraviolet, rendering new promises in next generation high-performance electronic devices.

Keywords: Two-dimensional ZnS; First-principles; Electronic structures; Effective mass; Optical properties

1 引言

闪锌矿 ZnS 是一种直接宽带隙(3.72 eV)半导体^[1],在室温下相对稳定,具有较好的红外透过性、电致发光功能和荧光效应等物理属性,被广泛应用于光传感器、短波发光器件和光催化等领域^[2-4],至今已有很多学者对于闪锌矿 ZnS 及其掺杂体系进行研究^[5-6].

对于体相 ZnS 的研究已比较成熟,但是对于二维 ZnS 的研究却比较少,与三维体相 ZnS 相对,二维 ZnS 拥有更大的表面积,同样具有宽带隙,因此在很多方面具有更大的优势^[7-8]. 如 Safari 等人^[9]通过计算单层 ZnS 的电子结构和光学性质显示,单层 ZnS 为直接带隙半导体,计算能隙为 2.47 eV,且对紫外光具有较好的吸收效果,表明其在太阳能电池等光电器件中有着潜在的应用价值. Behera 等人^[10]研究应力对单层 ZnS 结构和能带结构的影响,结果表明当拉伸应变为 2.91%时,单层 ZnS 由直接半导体转变为间接带隙. Zhou 等人^[11]通过构建 ZnS/ZnSe 双层异质结模型,基于格林函数的 GW 方法和 Bethe-Salpeter 方程研究其电子能带结构和激子性质,其结果表明,ZnS/ZnSe 异质结存在明显的量子限制效应,对太阳光谱中有着很强的光吸收,且通过将光诱导电子-空穴分配到不同层中,显示出良好的电子空穴分离,使其在光催化领域具有潜在的应用前景. Wang 等人^[12]通过第一性原理计算单层 ZnS 的稳定性、能带结构和光学性质,结果显示单层 ZnS 具有较低的结合能,可以从其体结构中剥离出来,并稳定在石墨烯衬底上,其有效质量表明,单层 ZnS 具有有较低的光生电子-空穴对复合率,且通过可以通过结构应变有效调节其氧化还原能力,从而使其具有优异的光催化活性. 氢基和氟基是常见的化学基团,常常用来修饰二维材料的表面,用于调控材料的物理性质^[13],目前有关氢基或氟基修饰单层 ZnS 的研究尚未见报道. 本文采取基于密度泛函理论系统研究 H, F 对单层 ZnS 能带结构、载流子有效质量、

光学性质调控作用机理,为实验上制备高性能的新型二维材料提供理论指导.

2 模型与计算方法

单层 ZnS 是一种面内六元环结构,其对称群为 P3M1,为了避免相邻层之间范德华力的影响,沿轴方向设置了 20 Å 的真空层. 单个原子或分子的吸附可以看成杂质的引入,单层 ZnS 经过表面修饰后,其结构和性质实质上已经改变,可以认为是一种新的材料^[14]. 计算选取氢基(-H)和氟基(-F)分别全表面修饰,以及二者同时半表面修饰 ZnS 的计算模型,H 和 F 全表面修饰记为 fH-ZnS 和 fF-ZnS,H 和 F 同时修饰时,当 H 在 Zn 侧,F 在 S 侧,记作 hH-ZnS-hF,反之记为 hF-ZnS-hH,其晶胞结构如图 1 所示.

计算主要是由 CASTEP^[15] 软件来完成,采取周期性边界条件,运用广义梯度近似 GGA 和 PBE 算法来处理电子间的相互关联能. 选取价电子组态分别为 Zn(3d¹⁰ 4s²),S(3s² 3p⁴),H(1s¹),F(2s² 2p⁵). 计算时选取的平面波截断能是 $E_{\text{cut}} = 500$ eV,布里渊区积分采用 $15 \times 15 \times 1$ Monkhorst-Pack 特殊 K 点对全布里渊区求和,计算均在倒格矢中进行. 在自洽场计算中,能量的收敛精度为

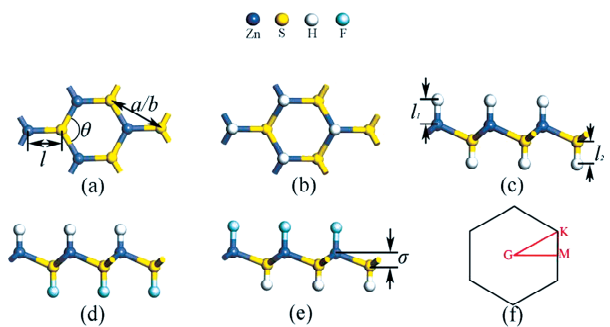


图 1 优化后的晶胞模型 (a) ZnS 侧视图, (b) fH-ZnS 俯视图, (c) fH-ZnS 侧视图, (d) hH-ZnS-hF 侧视图, (e) hF-ZnS-hH 侧视图, (f) K 点路径

Fig. 1 The optimized geometric structures of (a) side view of ZnS, (b) top view of fH-ZnS, (c) side view of fH-ZnS, (d) side view of hH-ZnS-hF, (e) side view of hF-ZnS-hH, (f) K point path

$1.0\times10^{-6}\text{ eV}\cdot\text{atom}^{-1}$,每个原子上的受力不大于 $0.001\text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$,内应力收敛精度 0.01 GPa ,原子最大位移收敛标准 $2.0\times10^{-3}\text{ nm}$,计算各种体系时均进行结构优化.

3 结果与讨论

3.1 结构分析

表 1 列出了各晶体原子自由弛豫后的结构常数和吸附能 E_f 等,其中 a 为晶格常数, θ 为优化后的面内原子间夹角, l 为 Zn 原子与 S 原子间的键长, l_1 和 l_2 分别为 Zn 和 S 原子与其修饰原子间的键长, σ 为优化后 ZnS 层的 buckling height,所有参数均在图 1 中做了标注. 从表 1 可以看出,单层 ZnS 的晶格常数 a 为 3.88 \AA , σ 值非常小 (0.02 \AA),说明单层 ZnS 是一种准平面的六元环结构,这与 Yu 等人^[16] 计算结果相符. 经过 H 或 F 修饰后,ZnS 的晶格常数 a/b 、键长 l 均不同程度增大,

键角 θ 变小,且 buckling height 值显著增大,即修饰后的 ZnS 由准平面结构转变为褶皱六元环结构. 由于原子的半径大小关系为 $\text{Zn}(1.25\text{ \AA})>\text{S}(1.04\text{ \AA})>\text{F}(0.64\text{ \AA})>\text{H}(0.32\text{ \AA})$,即 H 原子半径相对其他原子半径要小得多,所以 H 与修饰原子间的键长较 F 修饰时要短. 很显然由于 H 和 F 原子的引入,单层 ZnS 的结构明显发生变化,这些结构的变化必然会引起其物理性质的改变.

对于二维材料,其稳定性和实验上的可行性是一个重要的指标,通常情况下可以用声子谱的软化程度来判断结构的稳定性^[13]. 图 2 为单层 ZnS 修饰前后的声子谱计算结果. 从图中可以看出,本征 ZnS 和 fH-ZnS 均没有虚频,其他体系仅在 G 点附近有细微的虚频,可以认为是计算误差所造成的结果,基本上可以忽略,这表明这些二维材料均具有很好的动力学稳定性.

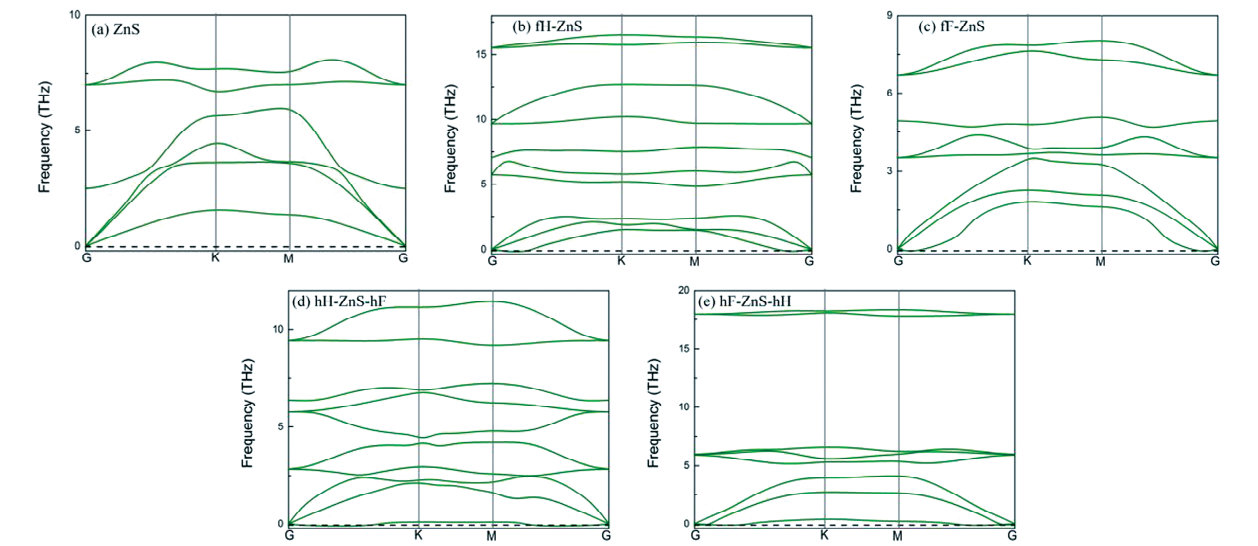


图 2 各体系的声子谱 (a) ZnS, (b) fH-ZnS, (c) fF-ZnS, (d) hH-ZnS-hF, (e) hF-ZnS-hH
Fig. 2 Phonon dispersions of (a)ZnS, (b) fH-ZnS, (c) fF-ZnS, (d) hH-ZnS-hF, (e) hF-ZnS-hH

表 1 晶体的结构参数及吸附能
Tab. 1 Structural parameters for all chemically decoratedZnS

Structure	$a/\text{\AA}$	θ/deg	$l/\text{\AA}$	$l_1/\text{\AA}$	$l_2/\text{\AA}$	$\sigma/\text{\AA}$	E_f/eV
ZnS	3.88	119.99	2.25	—	—	0.02	—
fH-ZnS	3.90	105.62	2.45	1.54	1.35	0.97	-5.98
fF-ZnS	3.98	109.84	2.43	1.78	1.65	0.80	-7.12
hH-ZnS-hF	3.89	106.56	2.40	1.54	1.65	0.91	-5.73
hF-ZnS-hH	4.01	110.17	2.44	1.78	1.35	0.79	-7.49

H 或 F 修饰 ZnS 表面实质上就是原子吸附在单层 ZnS 表面的一个化学反应. 为了分析修饰结

构的稳定性,引入吸附能的概念,用于表征化学反应的难易程度,在这里定义吸附能 E_f 为^[17]:

$$E_f=E_i-n_1E_0-n_2E_x \tag{1}$$

这里 E_f 为吸附能, E_i 和 E_0 分别为修饰前后原胞的能量, E_x 为修饰原子(H、F)的能量, n_1 和 n_2 是相应原子的摩尔分数, E_f 越小, 说明体系越容易形成, 其结构越稳定. 基于公式(1)计算得到修饰后 ZnS 的吸附能如表 1 所示, 从表中可以看出, 四种修饰模型计算出来的吸附能均为负值, 表明当 H 或 F 吸附在 ZnS 表面时为放热反应, 即修饰后的 ZnS 结构更为稳定. 同时, hF-ZnS-hH 吸附能最低 (-7.49 eV), 说明这种结构在实验中更容易实现.

3.2 电子结构

图 3 为本征及 H, F 修饰后的单层 ZnS 的能带图, 从图 3(a) 可以发现, 单层 ZnS 的价带顶和导带底均位于 G 点, 因此单层 ZnS 为直接带隙半导体, 其计算能隙为 2.625 eV , 这与 Shahrokhi^[8] 等人计算结果(2.65 eV) 基本一致. 当 H 或 F 修饰 ZnS 后, 其能带结果发生了显著的变化, 其中 fH-ZnS 和 hH-ZnS-hF 价带顶由 G 点转移至 K 点, 半导体由直接带隙转变为间接带隙特征, 且 fH-ZnS 能隙明显增大; 其他修饰体系则仍然为直接带隙半导体, 且能隙均不同程度减小. 值得注意的是, 经过修饰后, ZnS 的价带顶能级局域化程度也有所增

强. 分析认为, 由于各原子的电负性大小关系为: $\text{Zn}(4.45)<\text{S}(6.22)<\text{H}(7.18)<\text{F}(10.41)$, 即 H 和 F 原子的电负性较强, 当其吸附在 Zn 或 S 原子上时, Zn 和 S 的轨道电子会转移至 H 或 F, 即 H (F) 和 Zn(S) 之间主要以离子键存在, 电负性的差异越大, 离子属性越强, 则电子态分布局域化更加明显^[18]. 例如, F 和 Zn 的电负性差异最大, fF-ZnS 和 hF-ZnS-hH 均存在 F-Zn 键, 其价带顶附近的能级局域化程度最高, 近似与费米面重叠. 分析图 3 还可以发现, 每个能带图的能级均在高对称点上出现鞍点 (Saddle point), 如 ZnS 和 hH-ZnS-hF 在 G、K 点出现鞍点, 这些特征使得各体系在费米面附近的电子态陡增^[19], 即允许更多的电子激发跃迁至导带, 这显然对其光学性质是有利的. 从能带的色散关系还可以看出, 经过修饰后, ZnS 价带顶的色散关系变得更加平坦, 而导带底的色散关系相对变化较小, 即价带顶和导带底的色散差异性明显增大, 由于半导体的载流子迁移率与价带顶和导带底的色散关系直接相关^[20]. 因此, H 或 F 修饰 ZnS 会使得半导体的电子和空穴的迁移率差异性变大, 即载流子复合率更低, 半导体的适用寿命会更长.

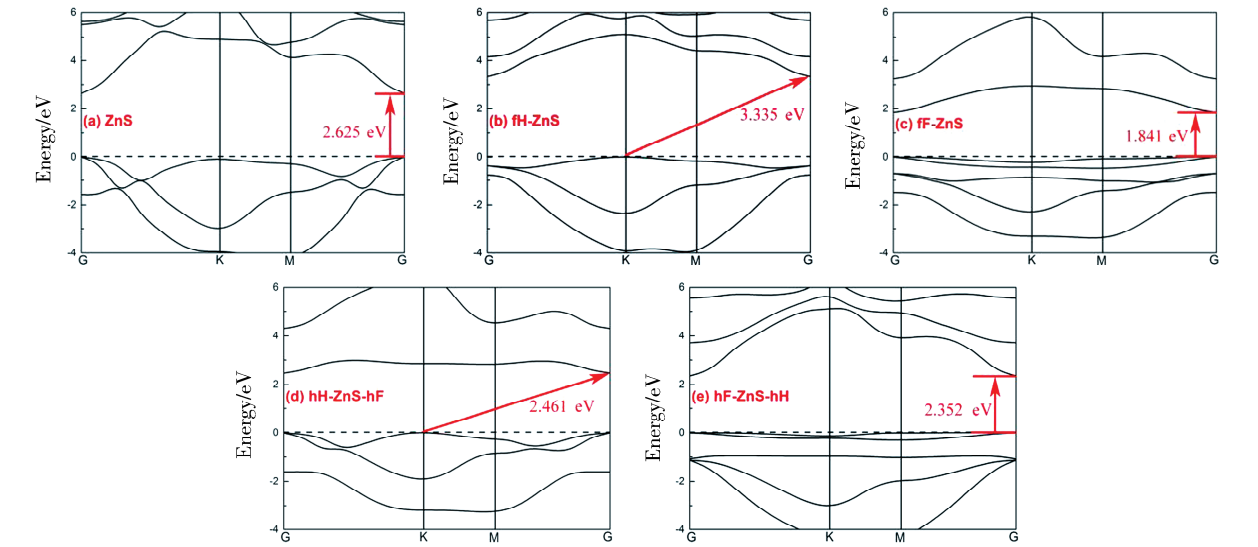


图 3 能带图 (a) ZnS, (b) fH-ZnS, (c) fF-ZnS, (d) hH-ZnS-hF, (e) hF-ZnS-hH

Fig. 3 Energy band structures of (a) ZnS, (b) fH-ZnS, (c) fF-ZnS, (d) hH-ZnS-hF, (e) hF-ZnS-hH

为分析各原子的轨道贡献, 计算其电子分波态密度, 这里选取能量范围 $-4\sim6\text{ eV}$, 以便于与能带图相对应, 如图 4 所示. 从图中可以看出, 单层 ZnS 的价带主要由 S-3p 态电子组成, 导带则主要由 Zn-4s 态电子组成, Zn-3d 虽然对价带的贡献很小, 但是其变化趋势与 S-3p 相一致, 即两个轨道形

成了杂化效应. 同理, S-3s 与 Zn-4s 在导带中也形成了一定的轨道杂化效应. 当 H 或 F 修饰 ZnS 时, 各原子的分波态密度发生了显著的变化, 其中最显著的特征就是价带顶附近的电子分布有所增强, 这与其价带顶能级在布里渊区高对称点出现鞍点相符. 此外, 由于吸附原子 H-1s 或 F-2p 态电子

主要分布在浅处能级(−1~0 eV),因此修饰后的 ZnS 在价带顶附近出现局域化程度较高能级,也正是因为这些浅处能级的电子局域态,它的存在排斥上价带电子,使其向低能方向移动,因此 Zn 和 S 的轨道电子在价带顶分布减少,电子态整体向低能方向移动. 在导带顶附近的能量分布也有较显著

的变化,其中 ZnS、fH-ZnS 和 hF-ZnS-hH 均存在一个很小的峰值,且都是由 Zn-4s 态组成,而 fF-ZnS 和 hH-ZnS-hF 则在导带顶附近形成了一个强烈的峰值,峰值主要由 S-3p 和 F-2p 态组成,导带底的量子态分布增多,即可以更好地容纳价带顶跃迁过来的电子,使其光吸收效果更好.

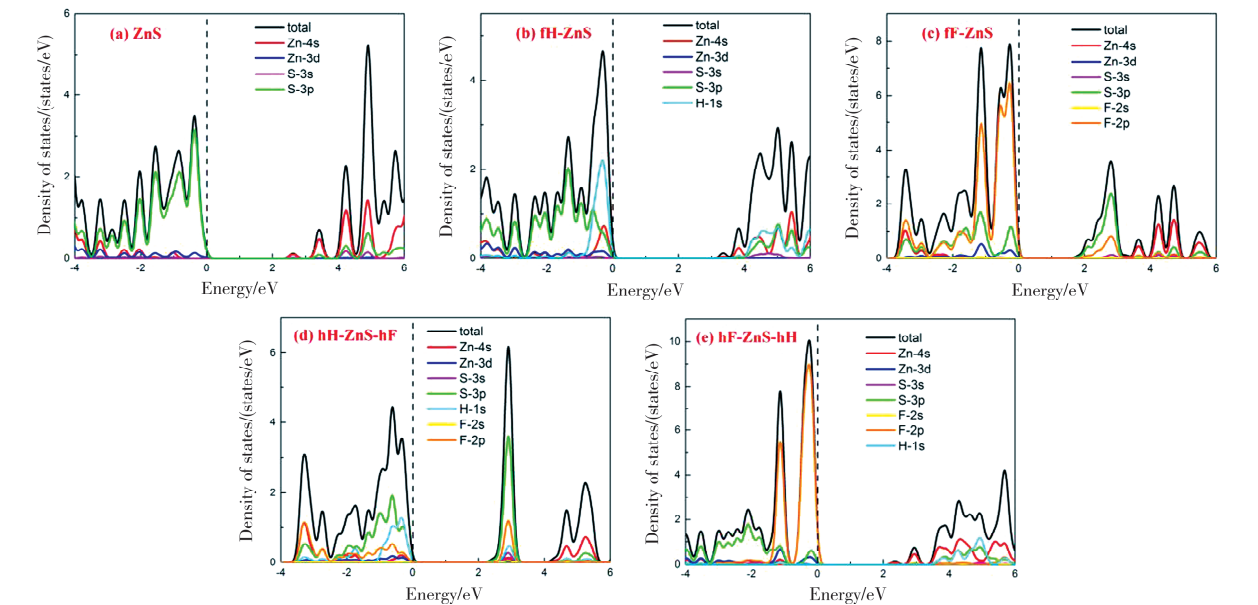


图 4 分波态密度 (a) ZnS, (b) fH-ZnS, (c) fF-ZnS, (d) hH-ZnS-hF, (e) hF-ZnS-hH
Fig. 4 Density of states of (a) ZnS, (b) fH-ZnS, (c) fF-ZnS, (d) hH-ZnS-hF, (e) hF-ZnS-hH

通常来说,半导体载流子的迁移速度与它的载流子有效质量成反比,即光生电子或空穴的有效质量越小,则其载流子的迁移速度就越大. 载流子有效质量的计算公式为^[21]:

$$m^* = \hbar^2 / (\frac{\partial^2 E}{\partial k^2})$$

(2)

其中, $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ 单位为 $\frac{1}{(2\pi/a)^2} \text{eV}$, a 为晶格常数(\AA), \hbar 为约化普朗克常数, $\hbar = h/2\pi$. 因此,载流子有效质量的大小取决于价带顶与导带底的二次微分. 由于空穴一般位于价带顶附近,电子则位于导带底附近,因此,只需要计算导带底与价带顶的二阶导数就可以计算电子和空穴的有效质量. 计算得到 ZnS 修饰前后的载流子有效质量如表 2 所示,其中 m_h 表示光生空穴有效质量, m_e 表示光生电子有效质量, m_0 表示电子质量. 计算结果均是基于能带图中标识的价带顶与导带底的位置得来. 从表 2 可以看出,单层 ZnS 的 m_h 小于 m_e ,因此空穴的迁移率大于电子迁移率,具备 p 型半导体特征. 经过修饰以后,由于价带顶的能带色散曲线变得更加平坦,因而 E 对 k 的二阶导数更小,其有效质量越大,即修饰后的半导体的空穴有效质量明显变大.

同理,由于导带底的能级色散关系变化相对较小,所以电子的有效质量变化相对较小,从而导致 fH-ZnS 的 m_e 有所减小,其他修饰体系的 m_e 均略微增加. 总体而言,经过修饰后, ZnS 的空穴有效质量变得比电子有效质量更大,即电子迁移率比空穴迁移率更大,此时呈现 n 型半导体特征,且各修饰体系的 m_h 和 m_e 的差异性较本征 ZnS 更大,即光生电子和空穴的迁移速率差异性变大,两种载流子的分离效率和非同步化程度更高,电子与空穴之间的复合率更低,这与前文的分析结果相符.

表 2 半导体的载流子有效质量

Tab. 2 The effective masses for all chemically decorated ZnS

Effective mass	ZnS	fH-ZnS	fF-ZnS	hH-ZnS-hF	hF-ZnS-hH
m_h/m_0	0.74	4.18	13.21	2.62	34.33
m_e/m_0	1.07	0.91	1.30	1.29	1.13

3.3 光学性质

为了分析单层 ZnS 修饰前后的光学性质,通过计算介电函数,再根据 Kramers-Kronig 的色散关系和直接跃迁概率的定义推导出其吸收系数等

光学常数,其数学表达式为^[22]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (3)$$

这里 ω 是频率, $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 分别为实部和虚部. 吸收系数随光子能量变化的曲线如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 单层 ZnS 的吸收边约为 1.7 eV, 明显低于其能隙值(2.625 eV). 分析认为, ZnS 属于轻空穴重电子型半导体, 即空穴的迁移率高于电子的迁移率, 导致价带顶的空穴复合速率更慢, 未复合的空穴允许浅处能级电子带内跃迁而产生光吸收现象, 从而能够吸收比能隙更小的能量的光子. 修饰后的 ZnS 吸收边分别约为 fH-ZnS(3.4 eV)、fF-ZnS(2.0 eV)、hH-ZnS-hF(2.3 eV)、hF-ZnS-hH(2.5 eV), 这与它们所对应的的能隙值(3.335 eV)、(1.841 eV)、(2.461 eV)、(2.352 eV) 相吻合. 这是因为吸收边与光学带隙直接相关, 只有光子能量与能隙值接近, 才能产生光-电子耦合效应, 激发电子在价带与导带间跃迁. 因此, H 或 F 修饰会使得 ZnS 的吸收边发生蓝移. 相比较而言, fH-ZnS 和 hF-ZnS-hH 的光谱吸收效果整体下降, fF-ZnS 和 hH-ZnS-hF 在 2.5 eV 范围内的吸收值略微减小, 但是对于 2.5~4 eV 的光子吸收系数却明显增大, 即对短中波紫外线的吸收效果会显著增强.

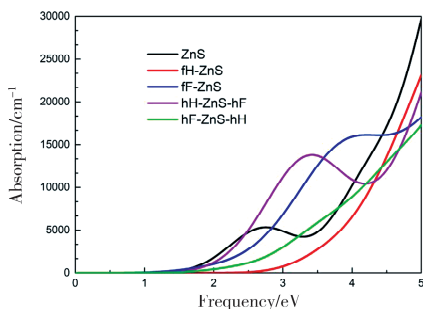


图 5 半导体的吸收系数

Fig. 5 Absorption spectra of all chemically decorated ZnS

4 结 论

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了单层 ZnS, H 或 F 修饰 ZnS 的晶体结构、稳定性、电子结构和光学性质. 计算结果显示, 单层 ZnS 是一种准平面结构, 经过修饰后则转变为褶皱六元环结构, 且 H, F 吸附在 ZnS 表面时均为放热反应, 说明修饰后的 ZnS 具备实验合成的可能, 拥有较好的化学稳定性. 电子结构分析表明, 单层 ZnS 是一种直接带隙半导

体, 其计算能隙为 2.625 eV, H 修饰 ZnS 会导致其能隙增大, 且由直接带隙半导体转变为间接带隙半导体, H 修饰和 H-F 共修饰则使得 ZnS 能隙不同程度减小, 且仍然为直接带隙半导体. 载流子有效质量计算结果显示, 单层 ZnS 的空穴有效质量小于电子有效质量, 即呈现 p 型半导体特性, 而经过 H 或 F 修饰后, 会导致 ZnS 的空穴有效质量大于电子有效质量, 即具有 n 型半导体特征. 光学性质表明, 由于价带顶空穴复合相对“滞后”, 允许浅处能级带间跃迁, 单层 ZnS 的吸收边小于其能隙值. H, F 修饰会导致 ZnS 的吸收边发生蓝移, 其中 fF-ZnS 和 hH-ZnS-hF 对短中波紫外线的吸收效果明显增强, 表明其在未来光电子领域有着广阔的应用前景.

致谢: 感谢国家超级计算深圳中心提供的软件支持.

参考文献:

- [1] Dong M, Zhou P, Jiang C J, *et al.* First-principles investigation of Cu-doped ZnS with enhanced photocatalytic hydrogen production activity [J]. *Chem Phys Lett*, 2017, 668: 1.
- [2] Hu L, Yi W C, Tang J T, *et al.* Planar graphitic ZnS, buckling ZnS monolayers and rolled-up nanotubes as nonlinear optical materials: first-principles simulation [J]. *Rsc Adv*, 2019, 9: 25336.
- [3] Sharma M, Mishra D, Kumar J. First-principles study of the structural and electronic properties of bulk ZnS and small Zn_nS_n nanoclusters in the framework of the DFT + U method [J]. *Phys Rev B*, 2019, 100: 045151.
- [4] D'Amico P, Calzolari A, Ruini A, *et al.* New energy with ZnS: novel applications for a standard transparent compound [J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 16805.
- [5] Khang H, Camille L, Stéphane J. Defect energy levels and persistent luminescence in Cu-doped ZnS [J]. *Comp Mater Sci*, 2019, 163: 63.
- [6] Rabbani S F, Banu I B S. Half metallic ferromagnetism in (Mn, Cr) codoped ZnS dilute magnetic semiconductor: First principles calculations [J]. *Comp Mater Sci*, 2015, 101: 281.
- [7] Rai D P, Kaur S, Srivastava S. Band gap modulation of mono and bi-layer hexagonal ZnS under transverse electric field and bi-axial strain: a first principles study [J]. *Physica B*, 2018, 531: 90.

- [8] Shahrokhi M. Quasi-particle energies and optical excitations of ZnS monolayer honeycomb structure [J]. Appl Surf Sci, 2016, 390: 377.
- [9] Safari M, Izadi Z, Jalilian J, *et al.* Metal monochalcogenides Zn X and CdX ($X = \text{S, Se and Te}$) monolayers: chemical bond and optical interband transitions by first principles calculations [J]. Phys Lett A, 2017, 381: 663.
- [10] Behera H, Mukhopadhyay G. Tailoring the structural and electronic properties of a graphene-like ZnS monolayer using biaxial strain [J]. J Phys D: Appl Phys, 2014, 47: 075302.
- [11] Zhou J, Zhen X F. A theoretical perspective of the enhanced photocatalytic properties achieved by forming tetragonal ZnS/ZnSe hetero-bilayer [J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20: 9950.
- [12] Wang J J, Yang X T, Cao J R, *et al.* Computational study of the electronic, optical and photocatalytic properties of single-layer hexagonal zinc chalcogenides [J]. Comp Mater Sci, 2018, 150: 432.
- [13] Yuan J H, Xie Q X, Yu N N, *et al.* Surface regulated arsenenes as Dirac materials: from density functional calculations [J]. Appl Surf Sci, 2017, 394: 625.
- [14] Zhao J, Li Y L, Ma J. Quantum spin Hall insulators in functionalized arsenene (AsX , $X = \text{F, OH and CH}_3$) monolayers with pronounced light absorption [J]. Nanoscale, 2016, 8: 9567.
- [15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717.
- [16] Yu W, Wang X, Li C G, *et al.* Interface of ZnS single sheet and substrates: a first-principles study [J]. Surf Interface Anal, 2017, 49: 615.
- [17] Yuan J H, Yu N N, Wang J F, *et al.* Design lateral heterostructure of monolayer ZrS_2 and HfS_2 from first principles calculations [J]. Appl Surf Sci, 2018, 436: 919.
- [18] Yuan J H, Cresti A, Xue K H. TiP_5 : an unexplored direct band gap 2D semiconductor with ultrahigh carrier mobility [J]. J Mater Chem C, 2019, 7: 639.
- [19] Hua C, Sheng F, Hu Q, *et al.* Dialkali-metal monochalcogenide semiconductors with high mobility and tunable magnetism [J]. J Phys Chem Lett, 2018, 9: 6695.
- [20] Zhang J F, Wageh S, Al-Ghamdi A, *et al.* New understanding on the different photocatalytic activity of wurtzite and zinc-blende CdS [J]. Appl Catal B-Environ, 2016, 192: 101.
- [21] 王胜楠, 毛启楠, 袁倩敏, 等. 利用 CASTEP 计算载流子有效质量的可靠性分析 [J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34: 702.
- [22] 袁俊辉, 高博, 汪文, 等. Y-Cu 共掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算 [J]. 物理化学学报, 2015, 31: 1302.

引用本文格式:

中 文: 吴迪, 熊子谦, 方文玉. 表面修饰调控单层 ZnS 电子结构和光学性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 014004.

英 文: Wu D, Xiong Z Q, Fang W Y. Electronic structures and optical properties of the surface regulated two-dimensional ZnS [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2021, 58: 014004.