

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.018

Cu/N 共掺杂 ZnS 电子结构和光学性质的 第一性原理计算

王 青, 赵伟刚, 戴剑锋, 李维学

(兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

摘 要: 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, 计算了本征 ZnS、N 单掺杂、Cu-N 共掺杂与 Cu-2N 共掺杂 ZnS 晶体的能带结构、电子态密度与光学性质. 结果表明, Cu/N 共掺杂体系降低了体系的带隙, 增加了其光催化活性. 对于 Cu-2N 掺杂, 分析其态密度, 发现共掺杂体系的总态密度在费米能级附近更加弥散, 更多的态密度穿越费米能级, 使共掺杂更容易获得 p-型 ZnS, 同时费米能级附近的杂质态降低了跃迁能, 使得共掺杂体系能有效提高其在可见光区的吸收系数.

关键词: 密度泛函理论(DFT); 第一性原理; 共掺杂; 光学性质

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)05-1019-06

First-principles calculations on the electronic structures and optical properties of Cu/N-codoped ZnS

WANG Qing, ZHAO Wei-Gang, DAI Jian-Feng, LI Wei-Xue

(School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Using the pseudo-potential plane-wave based on the density functional theory (DFT), the band structures, electron densities of states and optical properties of intrinsic ZnS, N-doped, Cu-N and Cu-2N co-doped ZnS were calculated. The calculation results show that the co-doped systems can reduce the band gap and enhance its photocatalytic properties. According to the analysis of the density of states, the co-doped system of Cu-2N makes the state density become more diffuse and more state density through the Fermi level, which obviously result in formation of p-type ZnS. At the same time, Cu/N co-doping greatly increase the absorption of visible region owing to the lower transition energy of co-doped systems.

Keywords: Density functional theory(DFT); First-principles; Codoped; Optical properties

1 引 言

ZnS 是一种重要的 II-VI 族半导体, 一般具有闪锌矿和纤锌矿两种结构, 室温下稳定为闪锌矿结构, 为直接带隙半导体, 带隙宽度为 3.72 eV, 其激子束缚能(38 meV)高于室温下的热活化能(26

meV), 因此在 ZnS 中掺杂过渡金属有望获得室温下可应用的自旋电子学材料和性能较好的发光材料^[1-3]. 近几年来, 人们在许多的实验研究基础上, 发现对 ZnS 进行适宜地掺杂能够改变它的能带结构, 不但使 ZnS 材料的结构及光电性能得到改善, 也使得 ZnS 材料兼具半导体特性和磁性^[4, 5].

本征 ZnS 因为其材料本身的一些局限和缺陷,阻碍了对其深入地研究,实验中,人们发现在本征 ZnS 中适当掺入一些其他元素可以改善其光学性能^[6, 7]. 张旭东等通过水热法制备了 Mn 掺杂 ZnS 的纳米颗粒,研究发现不同浓度的 Mn 离子掺杂 ZnS,其发光强度不是不同,随 Mn 离子浓度的增大而先增强后减弱^[8]. 刘建军等通过第一性原理的平面波赝势方法和广义梯度近似,研究了闪锌矿 ZnS 掺杂 Cu 前后的电子结构和光学性质,引入 Cu 杂质后使得 ZnS 的带隙变小,光吸收向低能端扩展,并在可见光区生成新的吸收峰^[9]. 已有的实验和计算表明,选择合理的掺杂元素可以较大地提高预期实验效果. 目前,实验和理论计算对过渡金属单掺杂 ZnS 基材料已经做了一些研究^[10-15],然而对 ZnS 基材料共掺杂的光学性质研究却鲜有报道.

本文采用平面波赝势(PWP)方法计算了 Cu/N 共掺杂闪锌矿结构的 ZnS 晶体的电子结构和光学性质. 通过不同浓度的掺杂,讨论并分析了 Cu 和 N 共掺杂 ZnS 体系对其能带结构、态密度以及光学吸收性能的影响,对更好地开展 ZnS 晶体掺杂的实验及应用研究具有重要的指导意义.

2 模型构建和计算方法

2.1 计算模型

本研究所采用的 ZnS 结构模型为室温下稳定的面心立方闪锌矿结构,属于 F43m(216)空间群,晶格常数为 $a=b=c=5.409 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. 文中计算模型为 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞^[16, 17]. 掺杂方式为两种,一种是一个 Cu 原子和 N 原子分别取代 ZnS 超晶胞中心的一个 Zn 原子和 S 原子(图 1),掺杂浓度为 3.125%;另一种是两个 S 原子被两个 N 原子取代,和一个 Zn 原子被 Cu 取代(图 2),掺杂浓度为 4.69%.

2.2 计算方法

本文所有的计算都在 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块中,计算采用基于密度泛函理论的总能量平面波赝势从头算法,采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函的框架内处理电子交换相关能^[18]. 在倒易的 k 空间中,共掺杂的 ZnS 晶体平面波阶段能选取为 380 eV,系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案来选择 k 网格点为 $4 \times 4 \times 4$,以保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛. 模型的结构优化采用了 BFGS 算法,优化四个主要参数为:原子间的相互作用力不大于 0.03 eV/Å;单

原子能量不大于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$;晶体内应力不大于 0.05 GPa;原子间最大位移不大于 0.001 Å. 程序对四个参数同时进行优化,结构优化完成的标志是四个参数均达到收敛标准. 基于这些基本设置后得到的最优结构可以计算电子结构与分析光学性质. 参与计算的价态电子:Zn $3d^{10} 4s^2$;S $3s^2 3p^4$;Cu $3d^{10} 4s^1$;N $2p^3 2s^2$.

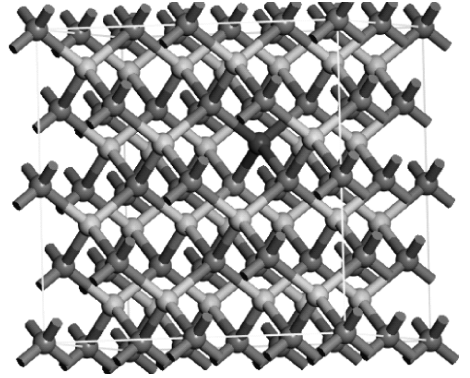


图 1 Cu-N 共掺杂的 ZnS 超晶胞结构
Fig. 1 The structure model of Cu-N co-doped ZnS

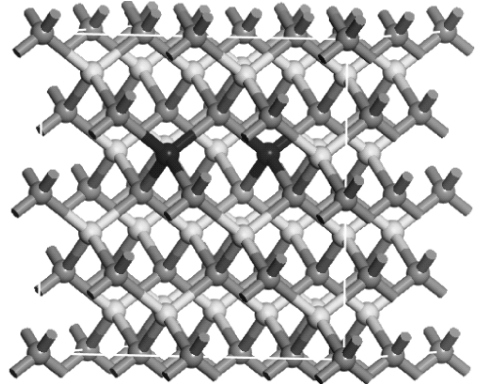


图 2 Cu-2N 共掺杂 ZnS 超晶胞结构
Fig. 2 The structure model of Cu-2N co-doped ZnS

3 结果与讨论

3.1 ZnS 电子结构和态密度

为了对比分析 Cu-N 共掺杂对 ZnS 电子结构的影响,先计算了本征态 ZnS 的电子结构,包括能带结构、分波态密度和总态密度.

计算所得的本征 ZnS 的带隙为 2.134 eV,与实验值 3.68 eV 相比偏小,但与理论得出的 2.30 eV 非常相近,这主要是因为在使用密度泛函理论求解带隙时会得到比实验值小的结果,这是一个普遍存在的问题^[19]. 因为在计算中过高地估计了 Zn 3d 态电子的能量,造成 ZnS 电子相互作用增大,使

得价带带宽增大,带隙偏低. 但是仅采用 GGA 模型并不会影响对电子结构的分析. 从图 3 中可以看出, ZnS 是一种直接禁带半导体材料, 价带顶和导带底均位于 Brillouin 区的 G 点处. 对于来源于 Zn 3d 态的下价带部分能级变化非常缓慢, 而 S 3p 态贡献的上价带部分相对于导带却比较平滑, 因此, 价带空穴具有大的有效质量, 这也许是实现 ZnS 晶体 p-型掺杂困难的主要原因之一.

从图 4 中可知, 本征 ZnS 的价带基本上分为两个范围, 即 $-6.3 \sim -4.6$ eV 的下价带、 $-4.6 \sim 0$ eV 的上价带区, ZnS 的上价带由 S 3p 态贡献; 而下价带主要来自 Zn 3d 态贡献. 对于导带部分主要是来自 Zn 4s 态, 且电子具有明显的从 Zn 4s 态到 S 3p 态跃迁过程, 引起了 S 位置局域态密度的引力中心向低能级方向移动, 从而表明本征 ZnS 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属硫化物半导体材料.

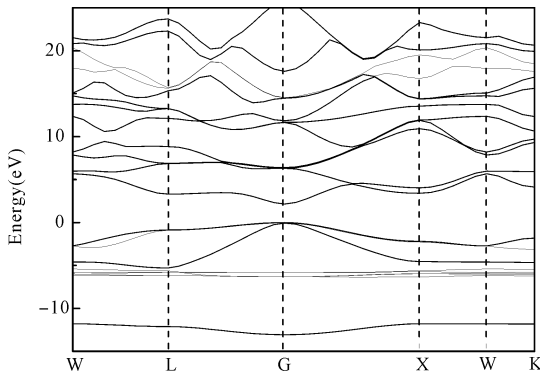


图 3 本征 ZnS 能带结构

Fig. 3 The energy band structure of pure ZnS

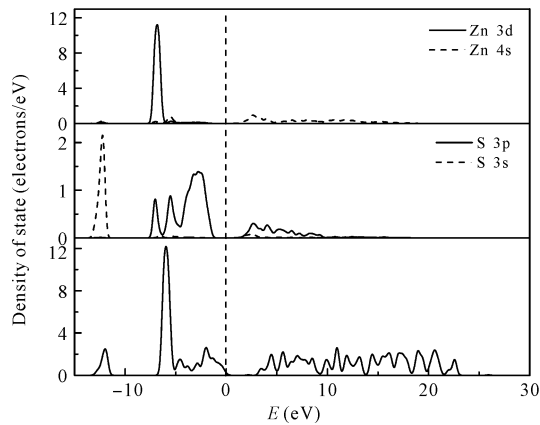


图 4 本征 ZnS 总态密度和分波态密度

Fig. 4 The total density of states and partial density of states of pure ZnS

3.2 掺杂 ZnS 能带结构和态密度

N 单掺杂的能带结构和态密度如图 5 和图 6

所示, 与本征 ZnS 对比可以发现, N 单掺杂后费米能级附近的峰值由 N 2p 态和 S 3p 态相互杂化形成, 使 Zn 原子的态密度变得弥散, 从而价带顶向高能级方向移动, 费米能级进入价带, 掺杂后的带隙减小为 1.84 eV. 在价带区, N 的 2p 态主要集中在费米能级附近, 使得 N 的 2p 态在 ZnS 的价带顶附近出现了多余的载流子, 这说明 N 单掺杂实现了 p-型掺杂. 然而单掺杂 N 之后使得空穴束缚态很接近价带顶的电子束缚态, 不容易电离. 因此在费米能级附近形成了深受主能级, 使得空穴数增加, 从而相互排斥作用增大, 系统能量升高, 体系不稳定, 掺杂浓度低, 效果不明显, 所以使用 N 单掺杂本征 ZnS 很难得到理想的 p-型结构.

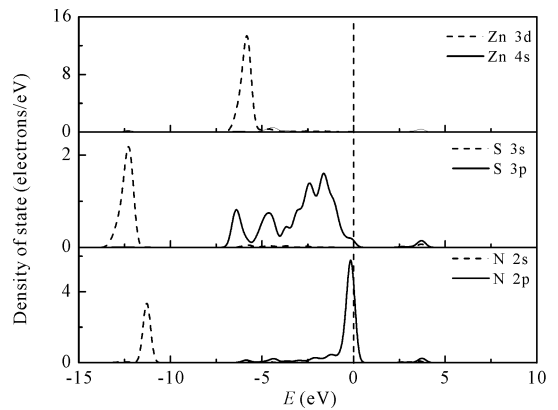


图 5 N 掺杂 ZnS 分波态密度

Fig. 5 The partial density of states of N doped ZnS

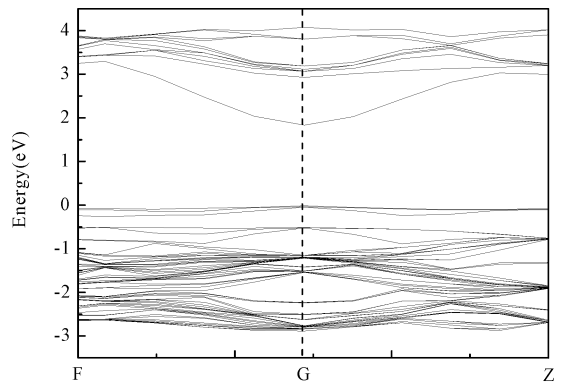


图 6 N 掺杂 ZnS 能带结构

Fig. 6 The energy band structure of N doped ZnS

由于 N 单掺杂很难得到理想的 p-型结构, 为了进一步讨论施主受主掺杂和双受主掺杂对 ZnS: (Cu; N) 体系的影响, 本文计算了 Cu-N 共掺杂 ZnS 体系以及 Cu-2N 共掺杂 ZnS 体系的能带结构和态密度. 对于 Cu-2N 对, 一个 N 原子占据 Cu 原子最近邻的位置, 另一个 N 原子则占据 Cu 原子次

邻位置,如图 2 所示. 比较图 6 和图 7、8,即 N 单掺杂的能带结构和两种共掺杂 ZnS:(Cu, N)体系的能带结构对比,从中可见,共掺杂和单掺杂的能带结构相似,只是由于杂质 Cu 的引进,导致能带结构有了变化. 价带顶部上移,直接导致带隙的减小,对应的带隙变为 1.71 eV,共掺杂相比于 N 单掺杂带隙更小,价带顶和导带底之间的杂质态更加的离域化,空穴间的排斥力减弱,空穴的有效质量变小.

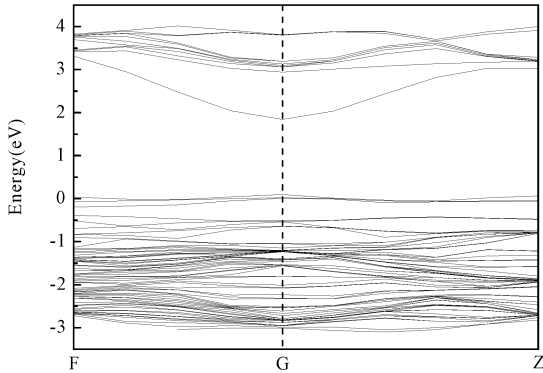


图 7 Cu-N 共掺杂 ZnS 能带结构

Fig. 7 The energy band structure of Cu-N doped ZnS

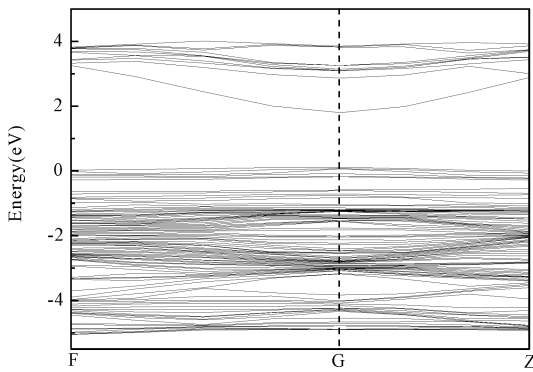


图 8 Cu-2N 共掺杂 ZnS 能带结构

Fig. 8 The energy band structure of Cu-2N doped ZnS

从图 9 和图 10 中可以看出,ZnS:(Cu, N)共掺杂体系的总态密度在费米能级附近变得更加弥散,有更多的态密度穿越费米能级,共掺杂导致费米能级附近的态密度局域化程度比 N 单掺杂体系更弱,使得空穴间的库伦作用力变弱,体系更加稳定. 共掺杂费米能级附近的峰值主要是由 N 2p 态和 S 3p 态杂化形成, N 的态密度分布于价带中心及费米能级附近,并且在费米能级附近的态密度降低,上价带有所展宽,不像 N 单掺杂 ZnS 那样具有明显的局域性. 同时,Cu 原子的 3d 态电子与 N 原

子的 2p 态和 S 原子的 3p 态电子之间的轨道杂化增强,轨道重叠加剧,减弱了相互排斥作用,提高了掺杂浓度. 故激活施主不是 p-型材料的有效复合中心,而是对受主掺杂起激活效应,可有效地提高受主掺杂浓度和系统的稳定性^[20]. 由此可知,共掺杂体系使得 N 原子更加容易掺入,p-型掺杂效应明显. 在三种掺杂体系下,Cu-2N 共掺杂 ZnS 的 N 2p 态电子在费米能级附近的态密度最弥散,更多的态密度穿越费米能级,说明 Cu-2N 共掺杂更容易实现 p-型 ZnS 结构.

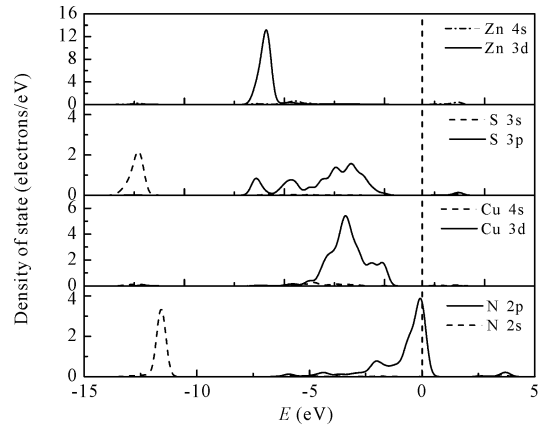


图 9 Cu-N 共掺杂 ZnS 的分波态密度

Fig. 9 The partial density of states of Cu-N doped ZnS

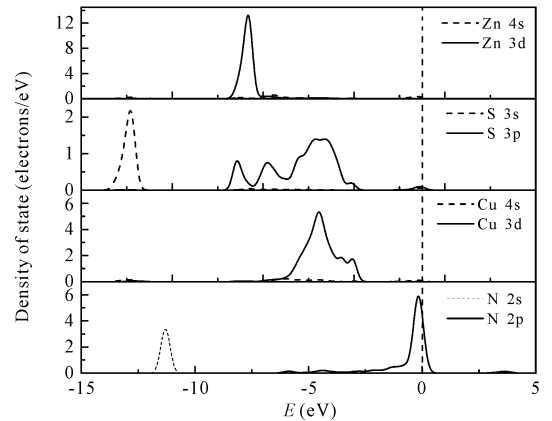


图 10 Cu-2N 共掺杂 ZnS 的分波态密度

Fig. 10 The partial density of states of Cu-2N doped ZnS

3.3 Cu/N 共掺杂 ZnS 的光学性质

由图 12 可见,本征 ZnS 在可见光与红外区域没有吸收,是良好的红外透光材料. 与本征 ZnS 相比,两种共掺杂的 ZnS 的吸收边发生红移,特别 Cu-2N 掺杂 ZnS 红移至红外光区,并且在红外光区(1.5 eV)形成新的吸收峰. 这是由于在共掺杂

体系下产生了杂化的协同效应,使得带隙减小,所以在共掺杂体系下光的吸收范围会发生红移现象,从而使其在可见光区甚至红外光区的光学吸收系数增大.因此共掺杂可以增强 ZnS 的光催化效率.

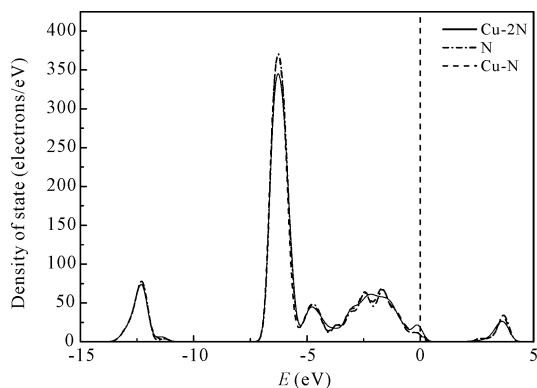


图 11 三种掺杂 ZnS 体系的总态密度

Fig. 11 The total densities of states of three types of ion-doped ZnS

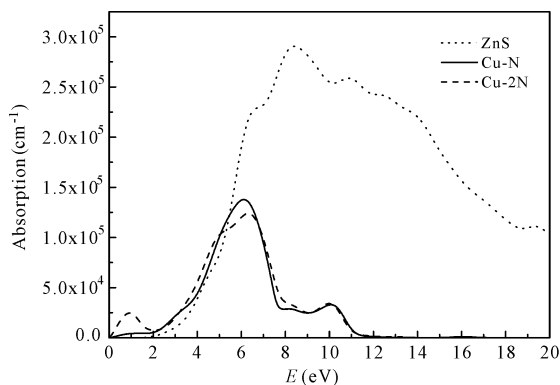


图 12 纯 ZnS 和两种共掺杂 ZnS 的吸收光谱

Fig. 12 Optical absorption curves calculated for the pure ZnS and two Cu/N co-doped ZnS

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法,研究了 ZnS(Cu, N)体系的能带结构、态密度以及光学吸收性能.计算结果表明:Cu 和 N 共掺杂 ZnS 体系比 N 单掺杂 ZnS 体系具有更高的稳定性,更适合掺杂, p-型特征明显,对于实现 ZnS 体系的 p-型掺杂具有重要的意义.研究还发现 Cu 和 N 原子共掺杂 ZnS 体系的光学吸收边红移至可见光区域,特别是在 Cu-2N 共掺杂 ZnS 的体系中光学吸收边红移至红外光区域,甚至在红外光区域形成了新的吸收峰. Cu 和 N 掺杂 ZnS 晶体,使得体系的态密度发生变化,带隙变小致使电子可以从价带更加容易跃迁至导带.因此,

Cu-2N 共掺杂体系在可见光区域有较大的吸收系数,提高对太阳光的利用率.

参考文献:

- [1] Dong M, Zhou P, Jiang C, *et al.* First-principles investigation of Cu-doped ZnS with enhanced photocatalytic hydrogen production activity [J]. *Chem Phys Lett*, 2017, 668: 1.
- [2] Lahiji M A, Ziabari A A. First-principle calculation of the elastic, band structure, electronic states, and optical properties of Cu-doped ZnS nanolayers [J]. *Physica B*, 2016, 501: 146.
- [3] Mahmood Q, Murtaza G, Ahmad R, *et al.* First principle study of vanadium doped ZnS: structural, electronic, elastic, magnetic and optical properties using mBJ approximation [J]. *Curr Appl Phys*, 2016, 16: 361.
- [4] Yin Z H, Zhang J M, Xu K W. Structural, electronic and magnetic properties of transition metal atom-doped ZnS dilute magnetic semiconductors; a first-principles study [J]. *Mater Chem Phys*, 2016, 183: 201.
- [5] Kumar S, Verma N K. Structural, optical and magnetic investigations on Fe-doped ZnS nanoparticles [J]. *J Mater Sci: Mater El*, 2015, 26: 2754.
- [6] Zhao W, Wei Z, Zhang L, *et al.* Optical and magnetic properties of Co and Ni co-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method [J]. *J Alloys Compd*, 2016, 698: 754.
- [7] 刘远全. Y、Zr、Nb 掺杂 ZnS 半导体的第一性原理计算[J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 34: 969.
- [8] 王青, 张旭东, 魏智强, 等. Zn_{1-x}Mn_xS 纳米颗粒的制备及发光性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 152.
- [9] 刘建军, 章志敏. Cu 掺杂 ZnS 的第一性原理计算[J]. *安徽理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 28: 85.
- [10] Yan H, Li Y, Guo Y, *et al.* Ferromagnetic properties of Cu-doped ZnS: a density functional theory study [J]. *Physica B: Condens Matter*, 2011, 406: 545.
- [11] 谢建明, 陈红霞. 钒掺杂硫化锌团簇称定性和磁性性质研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33: 627.
- [12] 周殿凤, 陈红霞, 庄国策. C 掺杂 ZnS 纳米线电子性质和磁性性质[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 1307.
- [13] Deshpande M P, Patel K, Gujarati V P, *et al.* Photoluminescence study of Mn doped ZnS nanoparticles prepared by co-precipitation method [J]. *AIP*

- Confer Proc, 2016, 1728: 020406.
- [14] Pejjai B, Reddy V R M, Seku K, *et al.* Chemical bath deposition of Mn-doped ZnS thin films using greener complexing agents: effect of Mn-doping on the optical properties [J]. *Optik: Int J Light Electron Opt*, 2016, 130: 608.
- [15] Anku W W, Oppong S O B, Shukla S K, *et al.* Influence of ZnO concentration on the optical and photocatalytic properties of Ni-doped ZnS/ZnO nanocomposite [J]. *Bull Mater Sci*, 2016, 39: 1.
- [16] 李胜旨, 刘锦超, 杨向东, 等. Al、N 共掺杂实现 p-型 ZnS 的第一性原理研究 [J]. *高压物理学报*, 2011, 25: 519.
- [17] Yan H, Li Y, Guo Y, *et al.* Ferromagnetic properties of Cu-doped ZnS: a density functional theory study [J]. *Physica B: Condens Matter*, 2011, 406: 545.
- [18] Sain S, Kar A, Mukherjee M, *et al.* Structure, optical and magnetic characterizations of Mn doped ZnS dilute magnetic semiconductor synthesized by mechanical alloying [J]. *Adv Powder Technol*, 2016, 27: 1790.
- [19] 吕兵, 令狐荣锋, 宋晓书, 等. N 和 S 共掺杂对 TiO₂ 电子结构与光学性质的影响 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2012, 49: 1291.
- [20] Chen K F, Guang H, Zhang Y, *et al.* First principles study of In-N codoped ZnO [J]. *Acta Phys Sin: Ch Ed*, 2008, 57: 3138.

引用本文格式:

中文: 王青, 赵伟刚, 戴剑锋, 等. Cu/N 共掺杂 ZnS 电子结构和光学性质的第一性原理计算 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1019.

英文: Wang Q, Zhao W G, Dai J F, *et al.* First-principles calculations on the electronic structures and optical properties of Cu/N-codoped ZnS [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1019.