

V-N 共掺纤锌矿 ZnO 光催化性质的第一性原理研究*

桂青凤¹⁾ 崔磊²⁾ 潘靖^{1)†} 胡经国^{1)‡}

1) (扬州大学物理与科学学院, 扬州 225002)

2) (宿迁学院, 宿迁 223800)

(2012年10月30日收到; 2012年12月10日收到修改稿)

基于第一性原理的密度泛函理论对 V, N 单掺杂和 V-N 共掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质进行了对比研究. 结果表明: 三种掺杂均在可见光区域出现光吸收增强的现象, 其中 V-N 共掺最为明显; 结合能的计算发现 V-N 共掺的 ZnO 体系相对 V, N 单掺而言结构更稳定, 因此 V-N 共掺的 ZnO 是一种稳定而有效的光催化剂. 进一步研究表明, 阴 - 阳离子共掺的形式可以很好地应用于光电化学领域, 并可以制备出高性能稳定的短波光电材料.

关键词: 基于 ZnO 的光催化剂, 电子结构, 光催化性质

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Gs, 71.20.-b, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.62.087103

1 引言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽禁带化合物半导体材料. 由于其稳定的物理化学性质、无毒、大量存在于自然界中、较高的激子束缚能 (60 meV) 和室温下较宽的禁带宽度 (3.37 eV) 等优良特性, 被认为是下一代紫外和蓝光发射的光电子器件和显示光电子材料^[1], 并在发光二极管、紫外探测器^[2,3]、太阳能电池等领域具有广泛的应用前景. 最近, 基于 ZnO 的光催化剂^[4] 由于能有效地光解有机酸, 杀除细菌, 对环境治理和污水清除起着很好的促进作用, 引起了人们的广泛关注^[5,6]. 然而, 由于 ZnO 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射的情况下, 为了减小 ZnO 的带隙, 充分吸收可见光, 人们进行了多种尝试^[7], 其中, 掺杂是一种切实可行的方式. 实验表明: Cr, Cd, Cu^[8-10] 等金属掺杂 ZnO 后, 在可见光区域光催化活性增强; 研究发现 N, S, C 等非金属掺杂的 ZnO 也出现了可见光区域光吸收增强的现象^[11-16], 并且一定浓度的掺杂物能减少电子 - 空穴的复合, 从而提高其在

紫外 - 可见光照射下的光催化效率. 然而, 金属掺杂和非金属掺杂都存在一定的不足, 比如金属掺杂容易形成金属团簇, 使得体系出现不稳定相, 而非金属掺杂中, 由于其溶解度低、电离能高等原因, 很难实现 ZnO 的非金属掺杂^[17].

此外, 单掺杂的 ZnO 在带隙间生成的杂质能级虽然减小了体系的带隙, 但容易俘获光生载流子, 对于深能级而言, 则充当了电子 - 空穴复合中心, 削弱了体系的催化活性. 而阴 - 阳离子共掺的形式能大幅度提高体系的稳定性^[18-20], 这主要是由于阴阳离子所带的正负电荷之间强烈的库仑相互作用, 同时可以有效地抑制电子 - 空穴的复合而不影响体系带隙的减小.

TiO₂ 作为一种常见的光催化剂, 无论实验还是理论上都有非常深入的研究^[21-23], 最近有报道显示 TiO₂ 中 V-N 共掺使得 TiO₂ 的光吸收边有效地发生红移^[24], 并且在可见光照射下, 其光催化活性大幅度增强. ZnO 与 TiO₂ 具有许多类似的性质, 比如相似的禁带宽度、导带和价带的带边位置等, 但是其电子迁移率是 TiO₂ 的 10—100 倍, 从而有比较低的电阻和比较高的电子输运效率, 所以其作为光

* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 11104239, 11104240)、江苏省高校自然科学基金 (批准号: 12KJB140011) 和江苏省研究生科研创新计划 (批准号: CXLX12.0906) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: panjing79@126.com

‡ 通讯作者. E-mail: jghu@yzu.edu.cn

电化学器件,性能要优于 TiO_2 [25]. 实验上对于 ZnO 中单掺杂 V 和 N 都有相应的报道,比如,通过调节 V 掺杂的浓度,可以有效地改变 ZnO 的带隙,使其光吸收的范围发生变化 [26]; 通过改变退火时间,可以有效地提高 N 掺杂的浓度,使其对可见光的光响应得到大幅度的提高 [27]. 然而,关于 V-N 共掺的情况,相关报道尚比较少. 对 V-N 共掺情况下的电子能带结构和光学性质的研究将有助于人们对基于 ZnO 的光催化剂机理的认识和理解,促进光电化学材料的进一步应用和发展. 本文采用第一性原理的密度泛函理论研究了 V-N 共掺的 ZnO 的电子能带结构、态密度和光学性质,并与 V, N 单掺杂的 ZnO 体系进行了对比. 结果表明: V-N 共掺的体系无论结构的稳定性还是光吸收方面都较单掺杂的体系有了很大的提高,其光催化活性也有相应的提高.

2 理论模型与计算方法

2.1 模型构建

纤锌矿结构的 ZnO 属于 $P63mc$ 空间群,对称性为 $C6v-4$, 晶格常数 $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其中 c/a 为 1.60. 本文采用了 $2 \times 2 \times 2$ 的 32 个原子的超晶胞模型, V, N 原子单掺杂即 V, N 原子分别取代 Zn 原子和 O 原子的位置,形成 6.25% 的掺杂浓度,由于电子和空穴之间的强烈的库仑相互作用, V-N 以电子对的形式占据相邻的晶格位置,替代位置如图 1 所示. 在计算电子和光学性质之前,首先对各种掺杂的 ZnO 进行了几何优化,以获得最优结构.

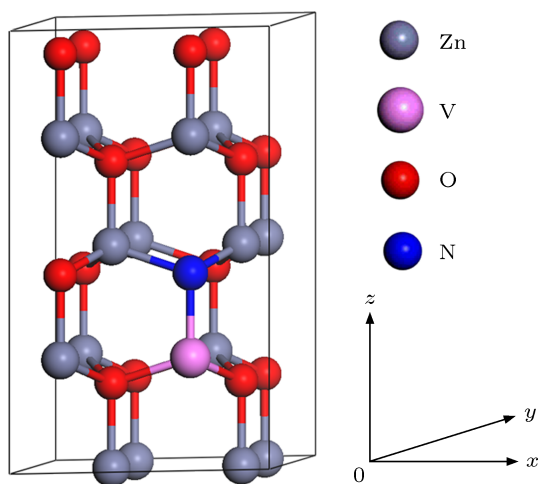


图 1 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞模型图

2.2 计算方法

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 [28], 以超软赝势 (ultrasoft pseudopotential, USP) 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 应用广义梯度近似 (GGA) 方法处理电子-电子相互作用, 并采用了 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE) 所提出的关联梯度修正泛函. 使用数值化的原子轨道作为基矢, 基函数采用双指极基组 (DNP), 迭代过程中收敛精度为每原子 $2 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 原子间的相互作用力的收敛精度为 0.03 eV/\AA , 晶体内应力收敛精度为 0.05 GPa , 原子的最大位移收敛精度为 10^{-3} \AA , 平面波截断能量为 $E_{\text{cut}} = 380 \text{ eV}$. 总能量和电荷密度在对全 Brillouin 区的积分计算采用 k 点网格为 $4 \times 4 \times 2$ 的 Monkhorst-Park 方案.

3 结果与讨论

3.1 电子结构分析

为了更好地比较单掺杂和共掺杂的情况, 本文首先计算了未掺杂的 ZnO , V, N 单掺以及 V-N 共掺的 ZnO 的能带结构和态密度, 计算结果如图 2 所示. 图 2(a) 表明, 对于纯的 ZnO 而言, 价带主要由两部分组成: $-4 \sim 0 \text{ eV}$ 主要是 O 的 2p 态决定, $-5.8 \sim -4 \text{ eV}$ 主要来源于 Zn 的 3d 态, 导带底附近的主要成分是 Zn 的 4s 态, 计算得到的带隙值 E_g 为 0.81 eV , 比实验值低很多, 这主要是因为 GGA 方法在计算过程中过高地估计了 Zn-3d 的能量, 使得 Zn-3d 与 O-2p 杂化增强, 结果价带宽度增大, 而带隙普遍偏低. 但这并不影响对体系的电子结构的分析.

当 V 掺杂 ZnO 时, 如图 2(b) 所示, 费米能级向上移到了导带处, 材料显示出 n 型金属的性质, 其中 $-8.6 \sim -6 \text{ eV}$ 主要是 Zn-3d 态的贡献, $-6 \sim -2.5 \text{ eV}$ 主要是 O-2p 态的贡献, 由于 V 掺杂, 其 3d 态跨越了费米能级, 主要体现在 $-1 \sim -2.5 \text{ eV}$ 区域, V-3d 的最低占据态与费米面之间的宽度约为 1 eV . 此外, 与未掺杂的 ZnO 相比, 占据态中出现了 Zn-4s 态和少量的 O-2p 态. 因此, 在光照下, 电子将很容易从占据带跃迁到非占据带, 在波长较长的可见光区域出现较强的光吸收.

图 2(c) 表明 N 掺杂的 ZnO 体系中, 杂质带主要集中在 $-1.8 \sim 0.2 \text{ eV}$, 由于 O-2p 态和 N-2p 态之

间比较强的杂化作用, 体系价带位置相对于纯 ZnO 上移, 带隙减小为 0.49 eV, 电子从价带跃迁到导带需要的能量较小, 光吸收将向能量低的区域偏移并且可见光区域光吸收增强.

V-N 共掺杂 ZnO 的体系, 如图 2(d) 所示, 与 V 单掺杂类似, V-3d 态仍然是部分占据, 占据态出现了 Zn-4s 态, 由于同时掺杂了 N 原子, O-2p, N-2p 态也

出现了占据态. 因此, 在费米面附近, 带内及带间的电子跃迁更加频繁, 光照情况下, 电子从占据带跃迁到非占据态变得更加容易, 可见光区域的光吸收进一步增强. 从电子结构上可以推断出 V-N 共掺的 ZnO 在可见光吸收的增强程度上都比 V 和 N 的单掺杂提高很多.

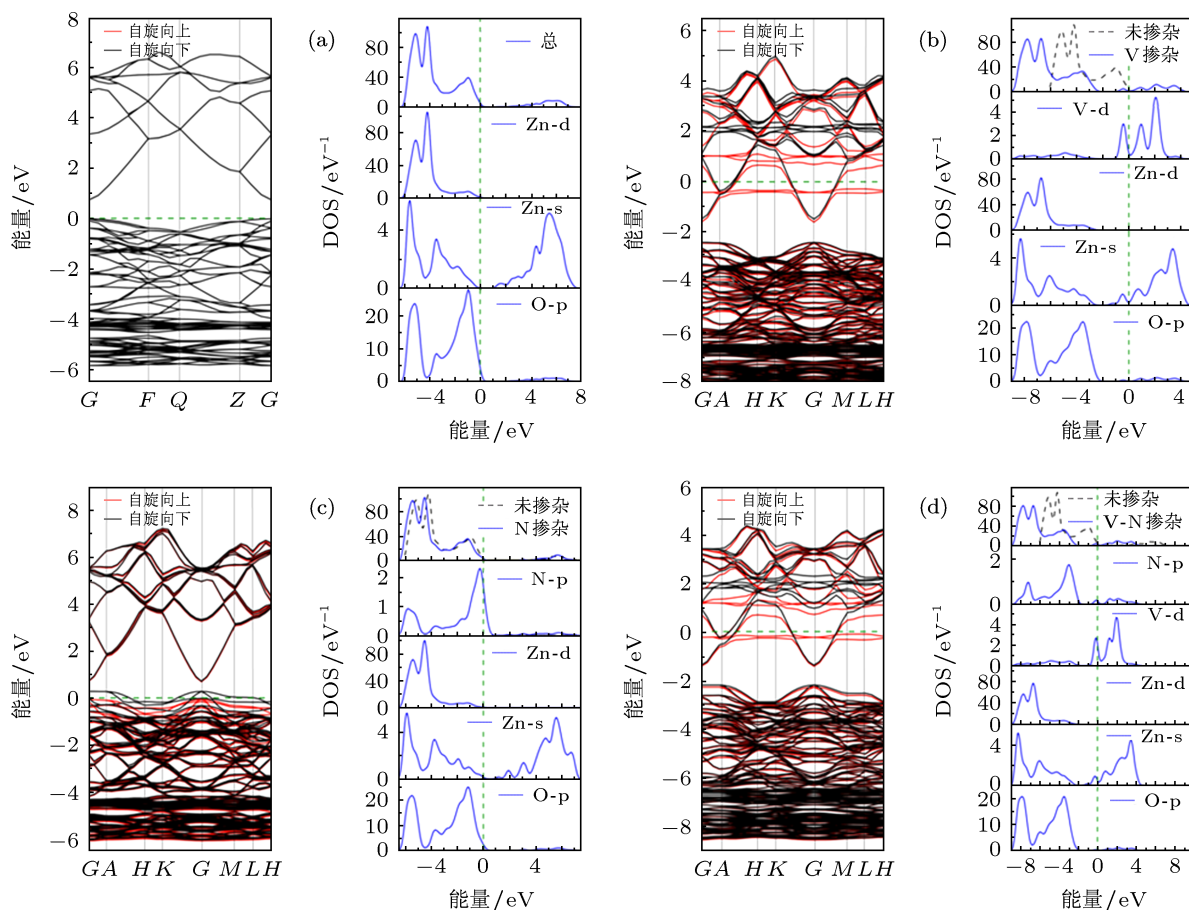


图 2 能带和态密度图 (a) 未掺杂的 ZnO; (b) V 掺杂的 ZnO; (c) N 掺杂的 ZnO; (d) V-N 共掺杂的 ZnO

3.2 光学性质分析

为了进一步分析三种不同掺杂体系的光学性质, 我们系统地计算了体系的介电函数和光吸收率. 根据量子力学理论, 其吸收光谱取决于电子态密度. (1) 式给出了介电函数虚部, 其中 \mathbf{u} 是电场极化矢量, \mathbf{k} 是倒格矢, c 和 v 分别代表导带和价带, ω 是入射光频率:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(q \rightarrow O_{\mathbf{u}}, h\omega) &= \frac{2\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k}, v, c} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E). \quad (1) \end{aligned}$$

由 Kramers-Kronig (K-K) 关系, 可以从介电函数虚

部得到介电函数的实部, 从而得到光吸收系数, 如 (2) 式, 其中 ε_1 是介电函数实部, ε_2 是介电函数虚部, ω 是入射光频率 [9,29,30]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (2)$$

图 3 描述了未掺杂和三种不同掺杂情况下的 ZnO 的介电函数. 对于纯 ZnO 而言, 出现了三个明显的峰值, 分别位于 1.5, 6.4 和 10.4 eV, 其中第一个峰值主要来源于价带顶附近的 O-2p 态电子与导带底附近的 Zn-4s 态的电子之间的跃迁激发引起的, 第二个峰值主要由价带中 Zn-3d 态的电子和 O-2p 态电子之间的跃迁引起的, 第三个峰是 Zn-3d 态和

O-2s 态之间电子跃迁的影响. 在掺杂的体系中, 可以看出第一峰的位置变化最为明显, 都向能量更低的区域偏移, 其中 V 单掺为 0.17 eV, 主要来源于导带处的 V-3d 态电子和 Zn-4s 态电子之间的跃迁, N 掺杂为 0.39 eV, 是价带顶处的 N-2p 与 Zn-4s 态之间的跃迁引起的, 而 V-N 共掺为 0.18 eV, 主要源于导带内 V-3d, N-2p 和 Zn-4s 态电子的带内跃迁; 第二个峰主要来源于 Zn-3d 与 O-2p 态电子之间的跃迁, 因此相对纯 ZnO 而言, 其位置变化不大, 特别是 N 掺杂. 而 V-N 共掺的 ZnO, 该位置向能量低的方向有一定偏移, 其原因是 V-3d 和 N-2p 态之间强烈的耦合作用对该区域产生了一定的影响; 而第三个峰主要由 ZnO 本征态, 即 Zn-3d 和 O-2s 态之间的电子跃迁产生, 由于受到掺杂的影响极小, 因此, 四种不同的体系的位置基本不变. 这也就表明, 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极小.

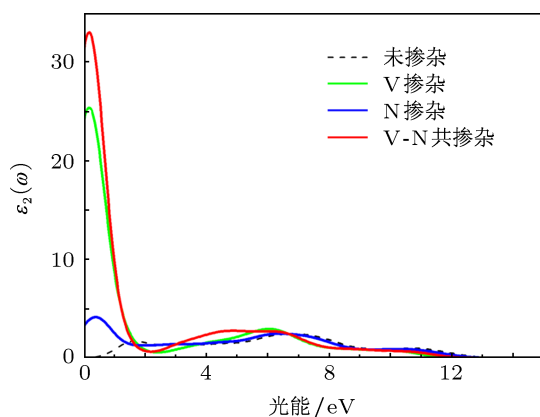


图3 未掺杂, V 掺杂, N 掺杂和 V-N 共掺杂 ZnO 的介电常数

由于计算所得到的 ZnO 的带隙为 0.81 eV, 小于实验值 3.37 eV, 为了能与实验的情况相符, 本文采用了 scissor 近似的方法, 其中 scissor 因子的值为 2.56 eV. 如图 4 所示, 光吸收仍然集中在紫外区域, 但可以发现在低能区域掺杂体系的光吸收率明显加强, 其光吸收波长延伸至 473 nm, 表明可见光区域的吸收在增强, 这有利于光催化活性在可见光区域得到提高, 对于 V, N 单掺的体系而言, 其计算结果与实验结论基本符合 [27,31]. 其中, V-N 共掺的 ZnO 体系在可见光和紫外光区域的光吸收增强最为明显. 进一步表明: V, N 单掺杂和 V-N 共掺杂的体系都可以提高 ZnO 在可见光区域的光吸收, 而 V-N 共掺的体系被认为是其中最好的光催化剂, 由于其在紫外区域光吸收也相对增强, 因此, 也可推

荐作为短波器件, 比如紫外探测器、紫外发光二极管.

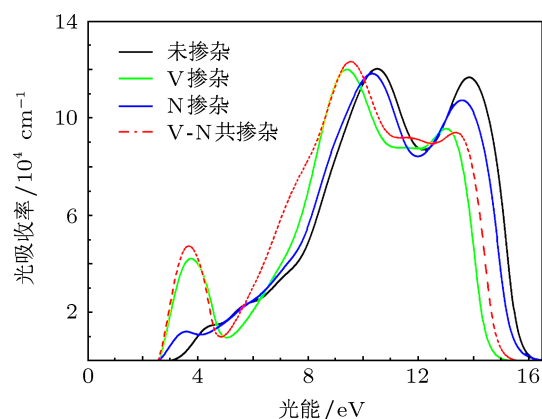


图4 未掺杂, V 掺杂, N 掺杂和 V-N 共掺杂 ZnO 的光吸收率

为了考察这些掺杂体系的结构稳定性, 进一步计算了 V-N 共掺杂体系的结合能, $E_b = E(V_{Zn}) + E(N_O) - E(V_{Zn} + N_O) - E(ZnO)$ [32], 其中 $E(V_{Zn})$, $E(N_O)$, $E(V_{Zn} + N_O)$ 和 $E(ZnO)$ 分别表示 V, N 单掺和 V-N 共掺以及未掺杂的 ZnO 的总能量, 最后得到的结合能的值为 2.36 eV. 正值表示共掺的体系比单掺的体系更加稳定, 说明由于带正电的施主电子和带负电的受主电子之间的库仑相互作用有利于阴 - 阳离子共掺的形式进行, 因此可以大幅度地提高单掺杂的稳定性.

4 结论

本文采用第一性原理平面波赝势方法对比讨论了纯 ZnO, V, N 单掺杂, V-N 共掺杂 ZnO 的电子结构、光学性质和稳定性. 研究表明: V-N 共掺由于阴 - 阳离子之间库仑相互作用大幅度提高了系统的稳定性, 并且掺杂原子给系统的电子结构和光学性质都带来了很大的影响. 由于 V-3d, N-2p 态以及 Zn-4s 态的电子之间的带内及带间跃迁, 激发了 V-N 掺杂的 ZnO 在可见光区域的光吸收增强; 此外紫外区域的光吸收也得到了一定的增强, 其光催化活性也会得到相应的提高. 因此, V-N 共掺的 ZnO 体系可以作为比较好的光催化剂用于清除水和空气中的污染物. 同时由于紫外区域的光吸收增强, 又可以用作短波光电材料. 因此, 阴 - 阳离子共掺的体系能很好地应用于光电化学领域, 本文的结果也将为实验和实际应用提供理论参考.

- [1] Park T Y, Choi Y S, Kim S M, Jung G Y, Park S J, Kwon B J, Cho Y H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 251111
- [2] Leung Y H, He Z B, Luo L B, Tsang C H A, Wong N B, Zhang W J, Lee S T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053102
- [3] Wang G, Chu S, Zhan N, Lin Y, Chernyak L, Liu J L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 041107
- [4] Olad A, Nosrati R 2012 *Res. Chem. Intermed.* **38** 323
- [5] Wei S Y, Wang Z G, Yang Z X 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 800
- [6] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7136 (in Chinese) [侯清玉, 赵春旺, 金永军 2009 物理学报 **58** 7136]
- [7] Sans J A, Sánchez-Royo J F, Segura A, Tobias G, Canadell E 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195105
- [8] Lai H H, Kuznetsov V L, Egdell R, Edwards P P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 072106
- [9] Li L Y, Wang W H, Liu H, Liu X D, Song Q G, Ren S W 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 8460
- [10] Wu C, Shen L, Yu H G, Zhang Y C, Huang Q L 2012 *Mater. Lett.* **74** 236
- [11] Chen L C, Tu Y J, Wang Y S, Kan R S, Huang C M 2008 *J. Photochem. Photobiol. A* **199** 170
- [12] Shinde S S, Bhosale C H, Rajpure K Y 2012 *J. Photochem. Photobiol. B* **113** 70
- [13] Shinde S S, Rajpure K Y 2012 *J. Alloys Compd.* **522** 118
- [14] Liu W W, Yao B, Zhang Z Z, Li Y F, Li B H, Shan C X, Zhang J Y, Shen D Z, Fan X W 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 093518
- [15] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 陈青云, 胡志刚, 董成军 2008 物理学报 **57** 6520]
- [16] van de Pol F C M 1990 *Ceram. Bull.* **69** 1959
- [17] Ye Y H, Lü B, Zhang W G, Huang H W, Ye Z Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 048401 (in Chinese) [叶颖惠, 吕斌, 张维广, 黄宏文, 叶志镇 2012 物理学报 **61** 048401]
- [18] Hu X Y, Tian H W, Song L J, Zhu P W, Qiao L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 056102 (in Chinese) [胡小颖, 田宏伟, 宋立军, 朱品文, 乔靓 2012 物理学报 **61** 056102]
- [19] Xie F W, Yang P, Li P, Zhang L Q 2012 *Opt. Commun.* **285** 2660
- [20] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [21] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [22] Liang P, Wang L, Xiong S Y, Dong Q M, Li X Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 053101 (in Chinese) [梁培, 王乐, 熊斯雨, 董前民, 李晓艳 2012 物理学报 **61** 053101]
- [23] Wang D Y, Gao S X, Li G, Zhao M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3473 (in Chinese) [王德义, 高书霞, 李刚, 赵鸣 2010 物理学报 **59** 3473]
- [24] Zong Y, Zhao Q 2008 *Catal. Lett.* **124** 111
- [25] Hendry E, Koeberg M, O'Regan B, Bonn M 2006 *Nano Lett.* **6** 755
- [26] Wang L W, Meng L J, Teixeira V, Song S G, Xu Z, Xu X R 2009 *Thin Solid. Films* **517** 3721
- [27] Yang X Y, Wolcott A, Wang G M, Sobo A, Fitzmorris R C, Qian F, Zhang J Z, Li Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2331
- [28] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [29] Saha S, Sinha T P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8828
- [30] Gao G Y, Yao K L, Liu Z L, Li Y L, Li Y C, Liu Q M 2006 *Solid. State. Commun.* **138** 494
- [31] Qiu Y C, Yan K Y, Deng H, Yang S H 2012 *Nano Lett.* **12** 407
- [32] Duan X M, Stampfl C, Bilek M M M, McKenzie D R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235208

Photocatalysis property of V-N codoped wurtzite ZnO by first-principles study*

Gui Qing-Feng¹⁾ Cui Lei²⁾ Pan Jing^{1)†} Hu Jing-Guo^{1)‡}

1) (College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

2) (Suqian College, Suqian 223800, China)

(Received 30 October 2012; revised manuscript received 10 December 2012)

Abstract

Based on density functional theory of first-principle theory, we systematically investigate the electronic structure and optical property of V-, N- monodoping and V-N codoping and compare with pure ZnO. The results show that the absorption in the visible light region is enhanced for the doped system, especially for V-N codoped ZnO. The calculated binding energy indicates that the V-N codoping is the most stable system, thus, V-N codoped ZnO is considered as an ideal photocatalyst. Moreover, the method of anion-cation codoping could be better used in photoelectrochemistry and also in the preparation of stable and high performance short wavelength photoelectron devices.

Keywords: ZnO-based photocatalyst, electronic structure, photocatalysis property

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Gs, 71.20.-b, 71.35.Cc

DOI: 10.7498/aps.62.087103

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104239, 11104240), the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province, China (Grant No. 12KJB140011), and the Creative Research Project of the Graduate Student of Jiangsu Province, China (Grant No. CXLX12_0906).

† Corresponding author. E-mail: panjing79@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: jghu@yzu.edu.cn