

光催化半导体 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的第一性原理研究

黄丹 鞠志萍 李长生 姚春梅 郭进

First-principles study of $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ as a photocatalyst

Huang Dan Ju Zhi-Ping Li Chang-Sheng Yao Chun-Mei Guo Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 247101 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.247101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

离子注入对 $\text{ZnTe}:\text{O}$ 中间带光伏材料的微观结构及光学特性的影响

Effect of oxygen implantation on microstructural and optical properties of $\text{ZnTe}:\text{O}$ intermediate-band photovoltaic materials

物理学报.2014, 63(23): 237103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237103>

微流控技术制备 ZnO 纳米线阵列及其气敏特性

Fabrication and characteristics of ZnO nanowires array gas sensor based on microfluidics

物理学报.2014, 63(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207102>

4H-SiC 同质外延生长 Grove 模型研究

Study on Grove model of the 4H-SiC homoepitaxial growth

物理学报.2014, 63(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037102>

Ag 掺杂对 p 型 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 化合物热电性能的影响规律

The effects of Ag-doping on thermoelectric properties of p-type $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ compound

物理学报.2012, 61(21): 217104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217104>

N 掺杂和 N-V 共掺杂锐钛矿相 TiO_2 的第一性原理研究

First-principles study of N-doped and N-V co-doped anatase TiO_2

物理学报.2012, 61(3): 207103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207103>

光催化半导体 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的第一性原理研究*黄丹^{1)2)†} 鞠志萍²⁾ 李长生¹⁾ 姚春梅¹⁾ 郭进²⁾

1)(湖南文理学院物理与电子科学学院, 常德 415000)

2)(广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

(2014年7月21日收到; 2014年8月13日收到修改稿)

通过基于密度泛函理论的第一性原理计算, 对光催化水解半导体 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的改性方案做了理论研究. 在与同类化合物的带边位置比较后发现, Cu 与 Ge 共掺杂能够在 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 中实现禁带宽度和带边位置的双重调节, 从而使其能带结构优化到光催化水解最为理想的状态. 另外, CuGaSe_2 可与 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 形成 type-II 型带阶结构, 制备它们的异质结同样可用于提升其光催化水解性能.

关键词: 光催化半导体, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, 带阶, 电子结构优化

PACS: 71.20.Nr, 31.15.ae, 82.45.Vp

DOI: 10.7498/aps.63.247101

1 引言

随着不可再生能源的日渐消耗, 清洁的可再生能源已成为人类追求的目标. 在吸收太阳光之后, 光催化半导体电极上可产生光生载流子, 它们与水反应后能生成氢气和氧气, 由于太阳光和海水为可再生资源, 该方法也认为是解决能源与环境问题的最终途径之一^[1,2]. 作为光催化水解半导体, 其价带顶能量位置要低于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化势 (-5.67 eV), 且导体底能量位置高于 H^+/H_2 的还原势 (-4.44 eV)^[3,4], 这样得到的光生电子和空穴就能用于分解水. 价带顶或者导带底偏离水的氧化还原势的能量越大, 给各自反应能提供更多的驱动力, 但这也使材料的能隙宽度加大, 从而降低对可见光的吸收能力. 综合这两方面因素, 带隙宽度在 2.0 eV 左右并且价带顶和导带底能够均匀横跨水的氧化还原势被认为是光催化水解半导体的理想能带结构^[5-7]. 近年来, TiO_2 是科研工作者广为研究的光催化水解材料之一^[8], 但其锐钛矿型的带隙宽度在 3.2 eV 左右, 只有紫外和近紫外光(只

占到太阳光的 4%) 才能在其中激发光生电子空穴对, 增加其对可见光的吸收能力是近年改性研究的重要方向^[9-13]. 同时, 一些具有合适的能带结构、高可见光吸收率的硫化物(如 CdS , AgInS_2 等) 也在光催化功能材料领域受到了广泛关注^[14-16]. 除了光学吸收属性外, 光催化半导体还需要有高的载流子迁移率以利于电子-空穴分离, 避免它们重新复合而未用于水解反应. 因此, 利用半导体异质结来加强电子空穴分离同时提高它们的寿命, 也是近年来改性光催化半导体的主要途径之一^[17].

近年来, $\text{I}_2\text{-III-V}_2$ 型硫化物 AgInS_2 ^[15,16,18-20] 在光催化水解方面受到广泛关注. 然而 In 元素在地壳中含量不高、价格偏贵, 利用更加便宜的 Zn 与 Sn 替代 AgInS_2 中两个 In 而衍生出的四元化合物 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, 由于依然保留了三元化合物的能带结构特征及优良的光学、电学性质, 最近也有作为光催化半导体的相关报道^[21-25]. 例如, Li 等^[21] 利用溶剂热法合成了 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 纳米颗粒, 其禁带宽度为 2.01 eV, 在 420 nm 波长的可见光照射下能够产生 15% 的量子转换效率. Sasamura 等^[22] 通过热反应法制备了 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 纳米颗粒,

* 国家自然科学基金(批准号: 61204104, 11104069, 51271061, 61475045)、广西自然科学基金(批准号: 2014GXNSFCA118002)、广西大学科研基金(批准号: XGZ130718)和湖南省光电信息集成与光学制造技术重点实验室资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: danhuangdan@gmail.com

其样品表现为n型电导,且产生的光电化学性能为 $0.03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Yeh和Cheng^[23]利用化学浴沉积法制备了 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜,所制备的样品均表现为n型电导且光电化学性能最大值为 $0.65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tsuji等^[24]研究了一系列四元化合物的光催化水解性能,研究结果显示 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ 及 $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ 这三类化合物具有较好的光催化性能,且样品均为黄锡矿型(stannite)结构.其中 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的带宽值为2.0 eV,在可见光照射下其产生氢气率为 $482 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Ikeda等^[25]研究了 $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$ 固溶体,以及进一步再固溶ZnS的固溶体的光催化性能,发现Ag能够提供n型电导性,而Zn能够向上提升样品的导带底.另外,值得注意的是,他们报道的 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 及 $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$ 均为黄锡矿型(kesterite)结构.以上研究主要集中在 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 制备方法及工艺的改性,而对其电子结构的理论研究进一步提供改性方案的报道相对较少,另外,此类四元同族化合物电子结构间的关系也并未深入研究.弄清这些同族化合物之间的带阶之间的关系,不仅可以找出合适的同价掺杂元素来调节它们的禁带宽度及带边位置,优化其电子结构,同时还可以设计合适的光催化半导体异质结,从而为其改性研究提供可行的途径.

本文利用第一性原理计算方法研究了光催化水解材料 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的成键结构、载流子有效质量、带边位置以及与其他同类化合物之间的带阶关系.计算结果表明: $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的带边位置横跨在水的氧化还原势两侧,且沿着[001]方向有轻的载流子有效质量,满足光催化水解的基本条件;Cu掺入到Ag位能提升其价带顶的位置,而Ge掺入Sn位能提升其导带底的位置,利用Cu,Ge共掺杂能实现对 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的禁带宽度及带边位置的双重调控,从而达到光催化水解的最理想能带结构.同时,我们还发现 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 与同样可作为光催化半导体的 CuGaSe_2 能形成type-II型异质结,这也是对其改性的有效手段之一.

2 计算参数与计算模型

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件包VASP (Vienna *ab initio* simulation package)^[26,27]进行计算,交换关联能选用Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式^[28]的广义梯度近似

泛函,波函数基于平面波展开,其平面波截止能为400 eV.利用投影缀加波方法^[29]来产生势函数,所取的外层价电子构型分别为 $\text{Cu}3d^{10}4s^1$, $\text{Ag}4d^{10}5s^1$, $\text{Zn}3d^{10}4s^2$, $\text{Cd}4d^{10}5s^2$, $\text{Ga}4s^24p^1$, $\text{Sn}5s^25p^2$, $\text{Ge}4s^24p^2$, $\text{S}3s^23p^4$, $\text{Se}4s^24p^4$.对于单胞(16原子)结构,布里渊区内的取点为Monkhorst-Pack方法^[30]产生的以 Γ 点为中心的 $6 \times 6 \times 3$ 的 k 点网格.对于计算带阶所用的超晶胞(64原子)模型, k 点取为以 Γ 点为中心的 $6 \times 6 \times 1$ 的网格.对于单胞计算,计算中没有固定任何参数,对于计算带阶所用的超晶胞,保持晶体体积不变,两界面的晶格参数取为两材料的平均值,并优化其内部原子坐标,所有计算的收敛标准设为原子所受力小于 $1 \text{ meV}\cdot\text{\AA}$.

实验报道的 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 结构有黄锡矿结构^[25](空间群为 $I\bar{4}$)及黄锡矿结构(空间群为 $I\bar{4}2m$)的晶体结构^[24].如图1所示,在黄锡矿结构中,Ag-Zn原子层及Ag-Sn原子层沿着 c 轴交替排列;在黄锡矿结构中,Ag-Ag原子层及Zn-Sn原子层沿着 c 轴交替排列.阳离子的排布不同,所产生的静电库仑能和离子大小差别引起的弹性应变能也各不相同,因而有不同的能量稳定性^[31].通过计算,发现黄锡矿结构具有更低的能量,相比黄锡矿能量低 $20 \text{ meV}\cdot\text{atom}^{-1}$ 原子.但文献^[24]报道其结构为黄锡矿结构,这与 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 前期研究报道其基态为黄锡矿后统一为黄锡矿结构的原因一致^[32,33].由于这些原子形状因子差别不大,并且这两种结构的X射线图谱较为一致,常用的X射线衍射难以区分这两种结构,另外,阳离子部分无序化也是导致这两种结构区分困难的原因^[31].因此,我们认为其基态应为黄锡矿结构,黄锡矿结构的样品需要进一步细致的检测.在本文的以下讨论中,所采用的晶体结构均为黄锡矿结构.计算得到黄锡矿结构 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的晶胞参数为 $a = b = 5.858 \text{ \AA}$, $c = 11.042 \text{ \AA}$.

3 结果与讨论

3.1 电子结构分析

图2为 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的分波态密度.在 -8 — -6 eV,主要是Sn-s与S-p态之间的成键态,而它们的反键态出现在导带底.在 -5 eV附近主要为Zn-s与S-p之间的成键态,而它们反键态出现在比导带底更高的3 eV附近.从 -5 — -2 eV为Ag-d与

S-p 态之间的成键态, 而 -2 eV 到价带顶为它们之间的反键态. 结合分析可知, 价带顶主要由 Ag 与 S 的电子态贡献, 而导带底主要由 Sn 与 S 的电子态贡献. 因此, Ag-S 之间的相互作用将主要决定价带顶能量位置的高低, 而 Sn-S 之间的相互作用将主要决定导带底能量位置的高低. 所以, 可以推断要改变价带顶的位置, 更适宜对 Ag 位进行掺杂来修改 Ag-S 间的相互作用, 要改变导带底的位置的话, 更适宜对 Sn 位进行掺杂来修改 Sn-S 之间的相互作用. 图 3 为 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 能带结构示意图, 从图中可知其为直接带隙型能带结构, 保留了原三元半导体 AgInS_2 的能带结构特征, 由于直接带隙型吸收光子不需要声子的参与, 因此对其大的可见光吸收系数提供的保证. 计算得到的带宽值为 0.47 eV, 明显小于其实验值 2.01 eV^[21], 这也是 PBE 泛函计算带宽值普遍存在的问题^[34].

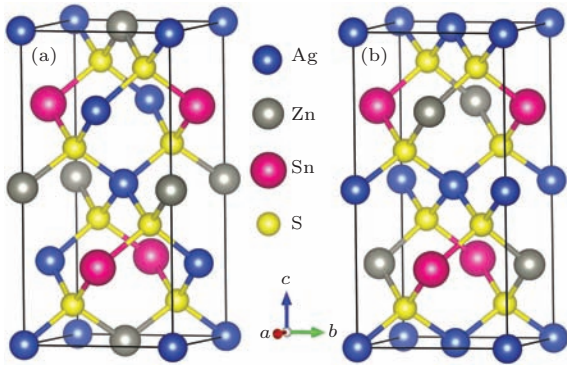


图1 (网刊彩色) $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 报道的两种晶体结构类型 (a) 锌黄锡矿结构; (b) 黄锡矿结构

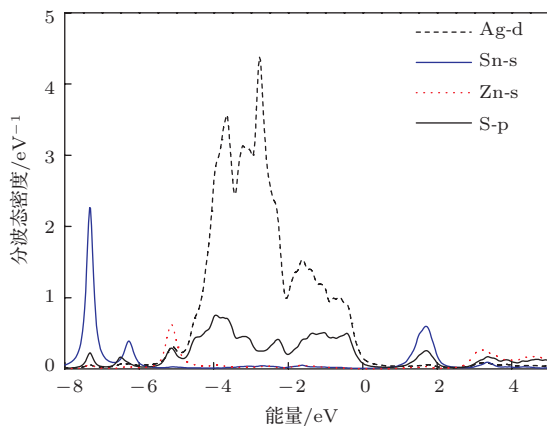


图2 (网刊彩色) $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的分波态密度价带顶 (0 eV 处) 主要为 Ag-d 与 S-p 的反键态, 而导带底主要为 Sn-s 与 S-p 之间的反键态

通过拟合能带结构中价带顶或导带底的能量本征值, 可以得到其价带顶空穴或者导带底电子的有效质量, 对其载流子的迁移能力进行衡

量. 若有效质量轻, 则更利于其光生空穴及电子的分离. 通过观察图 3 中 Γ 点价带顶及导带底的能带变化趋势可知, 导带底能带的曲率较大, 并且各向同性; 而价带顶的能带比导带底的能带略微平缓, 且能带变化具有各向异性特征. 通过 $m^*(k) = \pm \hbar^2 [\partial^2 E(k) / \partial k^2]^{-1}$ 公式拟合价带顶及导带底能量本征值随着 k 值的变化曲线获得其空穴及电子的有效质量. 计算得到的空穴有效质量分别为 $m_{001}^* = 0.10m_0$, $m_{100}^* = m_{010}^* = 1.11m_0$, 电子有效质量分别为 $m_{001}^* = 0.09m_0$, $m_{100}^* = m_{010}^* = 0.12m_0$. 从以上数据可知, 电子有效质量比空穴有效质量轻, 并且具有各向同性特征. 这也是由于导带底来源于更为离散的 s, p 轨道, 而价带顶部分来源于更为局域和更具方向性的 Ag-d 轨道, 因此空穴有效质量更大且更具各向异性特征. $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 在 $[001]$ 方向上具有较轻的载流子有效质量 (如优异 n 型透明导电材料母体 In_2O_3 的电子有效质量为 $0.23m_0$ ^[35]), 能够有效地实现电子-空穴分离.

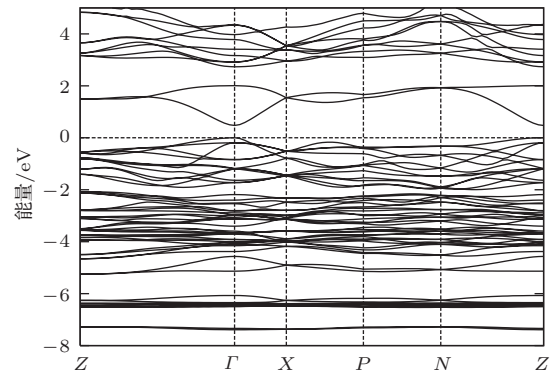


图3 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的能带结构, 其为直接带隙型结构

3.2 带边位置及带阶关系

为了判断 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 的带边位置是否横跨在水的氧化还原势两侧, 需要知道其电子亲和势或者离化势, 但并没有此方面的相关报道. 通过采用最近研究得最为集中的太阳能吸收材料之一 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的离化势 (5.80 eV)^[36], 再通过建立沿 $[001]$ 方向的 $(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)_4 / (\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4)_4$ 超晶胞模型, 计算它与 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 之间的价带带阶^[37,38], 就可以得到 $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ 带边位置的具体数值. 同时我们还采用其他超晶胞模型, 如 $(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)_4 / (\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4)_4$, $(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)_4 / (\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4)_4$, $(\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4)_4 / (\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4)_4$, 计算了其他同族四元化合物之间的带阶.

图 4 为 $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$,

Ag₂ZnGeS₄ 以及 Ag₂CdSnS₄ 这一系列同族四元化合物的带边位置图. 可以看出 Ag₂ZnSnS₄ 的带边位置横跨在水的氧化还原势两侧, 满足作为光催化水解半导体的条件. 从图中可以看出, 含 Cu 化合物的价带顶比含 Ag 化合物价带顶要高 0.5 eV 左右, 结合前面的成键分析可知, 价带顶主要来源于 Ag-d 态与 S-p 态之间的反键态, 而 Cu 原子具有比 Ag 原子更高的 d 轨道能量, 并且 Cu—S 键长比 Ag—S 键长更短, 能产生更强的相互作用, 这样含 Cu 的化合物就能产生更高的价带顶. 由于 Ag₂ZnSnS₄ 相对 Cu₂ZnSnS₄ 有更低的价带顶, 这也是 Ag₂ZnSnS₄ 可实现 n 型电导, 而 Cu₂ZnSnS₄ 通常为 p 型电导的原因 [22,23,39–41]. 同样, 含有 Ge 的化合物的导带底通常比含有 Sn 的化合物的导带底要高, 结合成键分析中可知, 由于导带底主要由 Sn-s 及 S-p 的反键态组成, 由于 Ge—S 键长明显小于 Sn—S 键长, 能产生更强的相互作用, 这样含 Ge 的化合物就具有更高的导带底. 由于 Zn—S 键的电子态没有出现在价带顶及导带底, 因此对 Zn 位的改变及掺杂对其禁带宽度及带边位置的改变均不太明显, 这也可以从图 4 中比较 Ag₂ZnSnS₄ 及 Ag₂CdSnS₄ 带边位置及宽度变化不大得到证实.

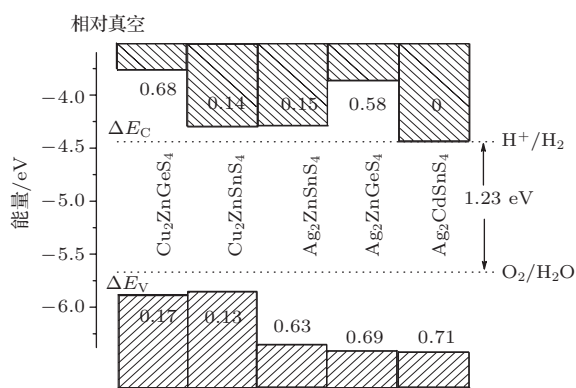


图4 锌黄锡矿型结构 Cu₂ZnGeS₄, Cu₂ZnSnS₄, Ag₂ZnSnS₄, Ag₂ZnGeS₄, Ag₂CdSnS₄ 在 pH = 0 时相对于真空的带边位置. 禁带宽度采用的均为实验值 (Cu₂ZnGeS₄ 为 2.08 eV [42], Cu₂ZnSnS₄ 为 1.50 eV [29], Ag₂ZnSnS₄ 为 2.01 eV [18], Ag₂ZnGeS₄ 为 2.50 eV [21], Ag₂CdSnS₄ 为 1.94 eV [43]); 横线表示水的氧化还原势, ΔE_C 表示导带底与水的还原势之间的能量差, ΔE_V 表示价带顶与水的氧化势之间的能量差.

由于 Ag₂ZnSnS₄ 与 Cu₂ZnSnS₄ 具有不同的价带顶和近似相同位置的导带底, 因此利用 Cu 掺杂到 Ag₂ZnSnS₄ 的 Ag 位将主要提升其价带顶的位置, 而不改变其导带底的位置. 同样由于 Ag₂ZnSnS₄ 与 Ag₂ZnGeS₄ 具有不同的导带底

和近似相同位置的价带顶, 因此利用 Ge 掺杂到 Ag₂ZnSnS₄ 的 Sn 位将主要提升其价带顶的位置, 而不改变其导带底的位置. 在光催化水解材料中, 提升其导带底的位置可使其光生电子能给水还原成氢反应提供更多的驱动力 [20], 而 Ge 掺杂能实现提供更多驱动力的目的, 但这也导致禁带宽度增加而偏离光催化水解的理想带宽值, 这时可以利用 Cu 掺杂来提升导带底而保持适宜的禁带宽度值, 使价带顶及导带底均匀分布在水的氧化还原势两侧. 因此, 利用 Cu 和 Ge 共掺杂同时调整掺杂比率, 可实现对 Ag₂ZnSnS₄ 禁带宽度及带边位置的双重调控, 达到光催化水解的最适宜禁带宽度及带边位置, 从而提升其光催化水解性能.

3.3 构建异质结的讨论

近年来, 通过构建半导体异质结来加强光生载流子的分离, 提升其寿命, 从而增强光催化性能, 也是光催化半导体改性的重要手段之一. 如果异质结能够形成 type-II 型带阶 (即异质结一半价带顶高, 另一半导带底低), 这样空穴会往价带顶高的一侧迁移, 而电子会往导带底低的一侧迁移, 从而加速载流子的有效分离, 延长其寿命 [17]. 从图 4 可以看出 Cu₂ZnGeS₄ (计算值 $a = b = 5.366 \text{ \AA}$) 与 Ag₂ZnSnS₄ (计算值 $a = b = 5.858 \text{ \AA}$) 为 type-II 型带阶, 但它们之间的晶格常数之差的比值为 9.2%, 较大的晶格失配对异质结的形成有一定的阻碍. 在与其他 I₂-III-V₂ 三元硫化化合物比较之后, 我们注意到也有作为光催化水解电极的报道 [44,45], 且 CuGaSe₂ 与 Ag₂ZnSnS₄ 晶格常数较为接近, 计算得到 CuGaSe₂ 的晶格常数为 $a = b = 5.681 \text{ \AA}$, 其与 Ag₂ZnSnS₄ 的晶格常数之差的比值为 3.1%, 更易于形成异质结. 进一步通过超晶胞模型计算带阶发现, CuGaSe₂ 也能与 Ag₂ZnSnS₄ 形成 type-II 型带阶. 在图 5 中, 横虚线表示 CuGaSe₂ 电子亲和势的实验值 (4.10 eV) [46], 其与我们计算得到的数值只偏差了 0.06 eV, 这也证明了本文所引用 Cu₂ZnSnS₄ 的离化势及通过计算价带带阶获得带边位置方法的可靠性. 虽然 PBE 不能得到准确的绝对禁带宽度值, 但价带带阶是一个相对量, PBE 可以得到合适的描述. 通常 CuGaSe₂ 为 p 型半导体 [47], 而 Ag₂ZnSnS₄ 也有其电导为 n 型的报道, 当它们沿着 [001] 方向组成异质结时, 由于沿着 [001] 方向的电子及空穴的有效质量均比较轻, 可使得载流子得到有效的分离. CuGaSe₂ 的禁

带宽度为 1.68 eV^[48], 而 Ag₂ZnSnS₄ 的禁带宽度为 2.01 eV, 它们的异质结可以吸收不同波长的光子, 并实现有效的载流子分离, 因此构造它们的异质结也是提升其光催化性能的有效途径之一.

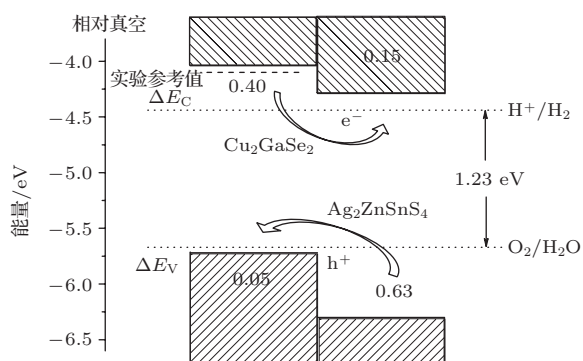


图5 Ag₂ZnSnS₄ 与 CuGaSe₂ 的带边位置, 它们之间为 type-II 型带阶 图中横虚线为 CuGaSe₂ 电子亲和势的实验参考值, 计算值与其偏差为 0.06 eV, 横线表示水的氧化还原势, ΔE_C 表示导带底与水的还原势之间的能量差, ΔE_V 表示价带顶与水的氧化势之间的能量差

4 结 论

本文探讨了 Ag₂ZnSnS₄ 的晶体结构稳定性, 电子结构及与其他同类化合物的带阶, 并提出了对其改性研究的方案. 计算结果表明, Ag₂ZnSnS₄ 的基态应为锌黄锡矿结构; 价带顶主要来源于 Ag-d 与 S-p 的反键态, 而导带底主要来源于 Sn-s 与 S-p 的反键态; 进一步通过分析带阶关系, Cu 取代 Ag 位能提升其价带顶位置, Ge 取代 Sn 位能提升其导带底位置, 它们共掺杂能实现 Ag₂ZnSnS₄ 中禁带宽度及带边位置的同时优化, 以提升其光催化性能. 此外, Ag₂ZnSnS₄ 能与另一 p 型光催化水解材料 CuGaSe₂ 形成 type-II 型带阶, 制备它们的异质结也可用于对其改性研究.

参考文献

[1] Chen X B, Shen S H, Guo L J, Mao S S 2010 *Chem. Rev.* **110** 6503
 [2] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J H 2012 *Adv. Mater.* **24** 229
 [3] Ping Y, Rocc D, Galli G 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2437
 [4] van de Walle C G, Neugebauer J 2003 *Nature* **423** 626
 [5] Gai Y Q, Li J B, Li S S, Xia J B, Wei S H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 036402
 [6] Khaselev O, Turner J A 1998 *Science* **280** 425
 [7] Yin W J, Tang H W, Wei S H, Al-Jassim M M, Turner J, Yan Y F 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045106
 [8] Chen X B, Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891

[9] Li Z B, Wang X, Fan S W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 157102 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 樊帅伟 2014 物理学报 **63** 157102]
 [10] Li Z B, Wang X, Jia L C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203103 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 贾礼超 2013 物理学报 **62** 203103]
 [11] Zheng S K, Wu G H, Liu L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 043102 (in Chinese) [郑树凯, 吴国浩, 刘磊 2013 物理学报 **62** 043102]
 [12] Li W, Wei S H, Duan X M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 027305
 [13] Wang Q, Liang J F, Zhang R H, Li Q, Dai J F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057801
 [14] Zhang K, Guo L J 2013 *Catal. Sci. Technol.* **3** 1672
 [15] Wang C H, Cheng K W, Tseng C J 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 453
 [16] Tseng C J, Wang C H, Cheng K W 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **96** 33
 [17] Wang H L, Zhang L S, Chen Z G, Hu J Q, Li S J, Wang Z H, Liu J S, Wang X C 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 5234
 [18] Cheng K W, Liu P H 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1859
 [19] Cheng Q, Peng X H, Chan C K 2013 *Chem. Sus. Chem.* **6** 102
 [20] Huang D, Persson C 2014 *Chem. Phys. Lett.* **591** 189
 [21] Li K, Chai B, Peng T Y, Mao J, Zan L 2013 *RSC Adv.* **3** 253
 [22] Sasamura T, Osaki T, Kameyama T, Shibayama T, Kudo A, Kuwabata S, Torimoto T 2012 *Chem. Lett.* **41** 1009
 [23] Yeh L Y, Cheng K W 2014 *Thin Solid Films* **558** 289
 [24] Tsuji I, Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, Kudo A 2010 *Chem. Mater.* **22** 1402
 [25] Ikeda S, Nakamura T, Harada T, Matsumura M 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 13943
 [26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
 [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [28] Perdew J P, Burke K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [29] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
 [30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [31] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2011 *Physics* **40** 248 (in Chinese) [陈时友, 龚新高, Aron Walsh, 魏苏淮 2011 物理 **40** 248]
 [32] Walsh A, Chen S Y, Wei S H, Gong X G 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 400
 [33] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 041903
 [34] Scanlon D O, Watson G W 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 9667
 [35] Walsh A, Da Silva J L F, Wei S H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075211
 [36] Burton L A, Walsh A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 132111
 [37] Dandrea R G, Duke C B, Zunger A 1992 *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** 1744
 [38] Zhao Y J, Zunger A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104422
 [39] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1232

- [40] Chen S Y, Walsh A, Gong X G, Wei S H 2013 *Adv. Mater.* **25** 1522
- [41] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021902
- [42] Shi L, Yin P Q 2013 *Dalton Trans.* **42** 13607
- [43] Khyzhun O Y, Ocheretova V A, Fedorchuk A O, Parasyuk O V 2014 *Opt. Mater.* **36** 1396
- [44] Marsen B, Cole B, Miller E L 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 1054
- [45] Moriya M, Minegishi T, Kumagai H, Katayama M, Kubota J, Domen K 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 3733
- [46] Glatzel Th, Fuertes Marrón D, Schedel-Niedrig Th, Sadewasser S, Lux-Steiner M Ch 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2017
- [47] Arushanov E, Siebentritt S, Schedel-Niedrig T, Lux-Steiner M Ch 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 063715
- [48] Jaffe J E, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **29** 1882

First-principles study of $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ as a photocatalyst*

Huang Dan^{1)2)†} Ju Zhi-Ping²⁾ Li Chang-Sheng¹⁾ Yao Chun-Mei¹⁾ Guo Jin²⁾

1) (College of Physics and Electronic Sciences, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China)

2) (Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Novel Energy Materials and Related Technology, College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(Received 21 July 2014; revised manuscript received 13 August 2014)

Abstract

By using the first-principles calculation based on density functional theory, we propose some approaches to improving the efficiency for the photocatalyst $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ from a theoretical aspect. Comparing its band edge positions with those of other similar compounds, we find that Cu, Ge codoping can adjust both the band gaps and band edge positions of $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ at the same time, which can optimize its band structure for water splitting. In addition, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ has a type-II band offset with another photocatalyst CuGaSe_2 . Preparation of their homojunction can also improve their efficiencies of photocatalysis hydrolyzation.

Keywords: photocatalyst, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, band offset, electronic structure optimization

PACS: 71.20.Nr, 31.15.ae, 82.45.Vp

DOI: 10.7498/aps.63.247101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61204104, 11104069, 51271061, 61475045), the Natural Science Foundation of Guangxi Province, China (Grant No. 2014GXNSFCA118002), the Scientific Research Foundation of Guangxi University, China (Grant No. XGZ130718), and the Hunan Provincial Key Laboratory of Photoelectric Information Integration and Optical Manufacturing Technology.

† Corresponding author. E-mail: danhuangdan@gmail.com