

第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质

张丽丽 夏桐 刘桂安 雷博程 赵旭才 王少霞 黄以能

Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase  $\text{TiO}_2$  from first-principles

Zhang Li-Li Xia Tong Liu Gui-An Lei Bo-Cheng Zhao Xu-Cai Wang Shao-Xia Huang Yi-Neng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 017401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181531

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181531>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[铁基超导体体系基于电子关联强度的统一相图](#)

Unified phase diagram of Fe-based superconductors based on electron correlation strength

物理学报.2018, 67(20): 207405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181541>

[氧化锌掺钡的电子结构及其铁电性能研究](#)

Electronic structures and ferroelectric properties of Ba-doped ZnO

物理学报.2018, 67(10): 107701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172263>

[Li修饰的C<sub>6</sub>分子对H<sub>2</sub>O的吸附研究](#)

Adsorption of H<sub>2</sub>O by the Li decorated C<sub>6</sub>Li molecule

物理学报.2014, 63(14): 147401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147401>

[强关联效应下非磁性元素Ir掺杂的SmFeAsO电子结构理论研究](#)

Study on the electronic structures of Iridium-doped SmOFeAs under the strongly correlated electrons effects

物理学报.2013, 62(21): 217401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217401>

[透明导电氧化物CuScO<sub>2</sub>的密度泛函理论研究](#)

Density functional theory study on transparent conductive oxide CuScO<sub>2</sub>

物理学报.2012, 61(22): 227401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.227401>

# 第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质\*

张丽丽<sup>1)2)†</sup> 夏桐<sup>2)</sup> 刘桂安<sup>2)</sup> 雷博程<sup>2)</sup> 赵旭才<sup>2)</sup> 王少霞<sup>2)</sup> 黄以能<sup>1)2)</sup>

1) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (伊犁师范学院物理科学与技术分院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 新疆伊宁 835000)

(2018年8月14日收到; 2018年11月28日收到修改稿)

作为一种稳定性好、抗辐射能力强、原材料丰富的宽禁带半导体, ZnO在光催化的研究领域中成为热点材料, 但是其仅能吸收可见光中的紫光, 因此如何扩大ZnO对可见光的响应范围是一个值得研究的问题. 掺杂改性是解决这个问题的常用方法. 基于以上考量, 本文应用第一性原理计算方法研究了N与Pr掺杂对ZnO的电子结构和光学性质的影响. 研究表明: 共掺体系比单掺体系更容易形成, 且共掺体系的稳定性随Pr浓度的增加先增强后变弱; 同一体系的最短Zn—O键与最长Zn—O键的布居数比例随杂质浓度的增大先增大后减小, 说明杂质的掺入对体系的晶格畸变有很大的影响, 有利于光生空穴-电子对的分离, 从而提高材料的光催化活性. N 2p态与Pr 4f态发生杂化对晶体的完整性产生了破坏, 在杂质原子周围形成晶场, 造成能级劈裂, 带隙减小; 介电函数虚部的主峰位均向低能区域移动, 吸收光谱中各掺杂体系发生红移, 各共掺体系随着杂质原子Pr浓度的增加, 在可见光区的响应范围依次扩大, 吸收能力也依次增加, 说明N与Pr的共掺杂对提高ZnO的光催化性是有利的.

**关键词:** 电子结构, 光学性质, ZnO

**PACS:** 74.25.Gz, 74.25.Jb, 77.55.hf

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181531

## 1 引言

环境和能源问题是21世纪人类面临和亟待解决的重大问题, 半导体材料因能光催化降解处理染料废水而成为近年来的研究热点之一; 同时, 半导体材料还具有价格低廉、本身不会对环境产生污染以及长期使用不会丧失光催化等优点, 成为一种理想的环境污染治理材料<sup>[1-3]</sup>. 在众多半导体材料中, ZnO具有很高的激子束缚能, 使其能在室温下进行高效的激子跃迁; 另外, 它和其他氧化物一样具有良好的稳定性、较强的抗辐射能力、丰富的原材料<sup>[4,5]</sup>. 这些优点使得ZnO在太阳能电池、传感器、光催化剂等方面有着广泛的应用前景<sup>[6-9]</sup>. 但由于本征ZnO的载流子浓度较低, 禁带

宽度是3.37 eV, 理论上只能吸收紫外光(波长小于380 nm), 而太阳光中紫外光仅占太阳辐射总能量的5%—7%, 其余46%和47%分别由可见光和红外波长组成, 因此对光的利用效率非常低, 导电性能较差, 不能满足实际应用<sup>[10]</sup>. 所以无论在实验上还是理论上, 为了使ZnO半导体光催化剂吸收较低能量光子, 人们进行了许多尝试: 过渡金属元素(V, Cr, Mn), 稀土元素(La, Nd, Eu)等金属元素掺杂能使ZnO形成更多的晶格缺陷, 能有效提高ZnO的比表面积, 降低电子和空穴的复合概率, 明显提高了本征体系的电导率, 增强了ZnO对可见光的吸收, 但其稳定性不佳<sup>[11-15]</sup>; 而非金属C, N, S等掺杂能够在ZnO晶格中引入氧空位, 引起ZnO晶格膨胀, 使ZnO禁带变窄, 进而能吸收可见光, 但

\* 国家自然科学基金(批准号: 11664042)和新疆十三五重点学科开放课题(批准号: XJZDXK-PHY-201806)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [suyi2046@sina.com](mailto:suyi2046@sina.com)

由于非金属元素的活性较差,与Zn难以成键,并且非金属元素间的排斥作用较强,导致无法实现较高浓度的掺杂<sup>[16-19]</sup>;结合金属掺杂与非金属掺杂的优点,把金属与非金属共同掺杂到ZnO中,如In-N和Al-N可以使ZnO具有更稳定的结构和更窄的带隙,一定程度上改善了单掺的不足<sup>[20,21]</sup>.最近有研究表明,可通过与硝酸盐共沉淀然后热退火合成Pr掺杂ZnO的纳米颗粒.Pr的掺入使ZnO带隙降低,并抑制了光生电子-空穴对的复合<sup>[22]</sup>,但对其微观机理和导电性能研究较少,从理论上对其进行深入研究具有重要意义.

为此,本文尝试利用第一性原理方法计算稀土元素Pr单掺杂ZnO,同时为了增强其稳定性对非金属离子N与不同浓度Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质进行了计算.期望使ZnO的带隙覆盖整个可见光范围,从而改善ZnO在可见光下的光催化性能.并对其微观机理做细致的分析,以期能为实验上制备ZnO提供理论参考.

## 2 计算方法及模型

六方纤锌矿结构ZnO,其空间群为 $P63m$ (No. 186),晶格常数为 $a = b = 0.325$  nm,  $c = 0.520$  nm.每个晶胞中含有两个ZnO分子单元.如图1所示,本文计算采用ZnO( $2 \times 2 \times 1$ )超胞结构模型,其中N,Pr分别取代了ZnO中的O原子和Zn原子,具体为非金属元素N原子替代模型

体心的一个O原子,形成 $ZnO_{0.875}N_{0.125}$ 超胞模型;金属元素Pr替代模型内部的一个Zn原子,形成 $Zn_{1-x}Pr_xO_{0.875}N_{0.125}$  ( $x = 0$ )超胞模型;再用Pr替代 $ZnO_{0.875}N_{0.125}$ 模型中的一个/两个/三个Zn原子,形成 $Zn_{1-n}Pr_nO_{0.875}N_{0.125}$  ( $n = 0.125, 0.25, 0.375$ )超胞模型,其中本文所涉及的四种原子的电子组态分别为:Zn ( $3d^{10}4s^2$ ), O ( $2s^22p^4$ ), N ( $2s^22p^3$ ), Pr ( $4f^36s^2$ ),计算主要采用Materials studio 8.0软件中的CASTEP<sup>[23,24]</sup>模块完成,具体为应用密度泛函理论(density functional theory, DFT)框架下广义梯度近似(general gradient approximate, GGA)超软赝势GGA+ $U$ 方法<sup>[25,26]</sup>,交换关联函数为Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[25,27]</sup>函数,布里渊区的积分采用 $2 \times 2 \times 2$ 的 $K$ 点设置,平面波截断能 $E_{cut}$ 为300 eV.晶体优化收敛标准为:最大位移为 $1.0 \times 10^{-4}$  nm,内应力收敛标准为0.05 Gp,原子间的相互作用力最大为0.3 eV/nm,结构的总体能量收敛于 $2 \times 10^{-6}$  eV/atom.由于GGA低估了Zn-3d电子轨道的位置,计算得到的禁带宽度为0.80 eV<sup>[28,29]</sup>,与实验值相差太大,影响后面的分析结果,因此常采用GGA+ $U$ 方法.弥补GGA方法的不足之处,该方法可以较好地进行含有强关联体系的性质研究<sup>[30]</sup>,修正Zn 3d电子轨道位置<sup>[31]</sup>,设置 $U$ 值的作用是可以有效打开带隙,使得3d电子能够克服电子之间的库仑排斥作用,使化合物电子结构组成重新达到新的基态<sup>[32]</sup>.

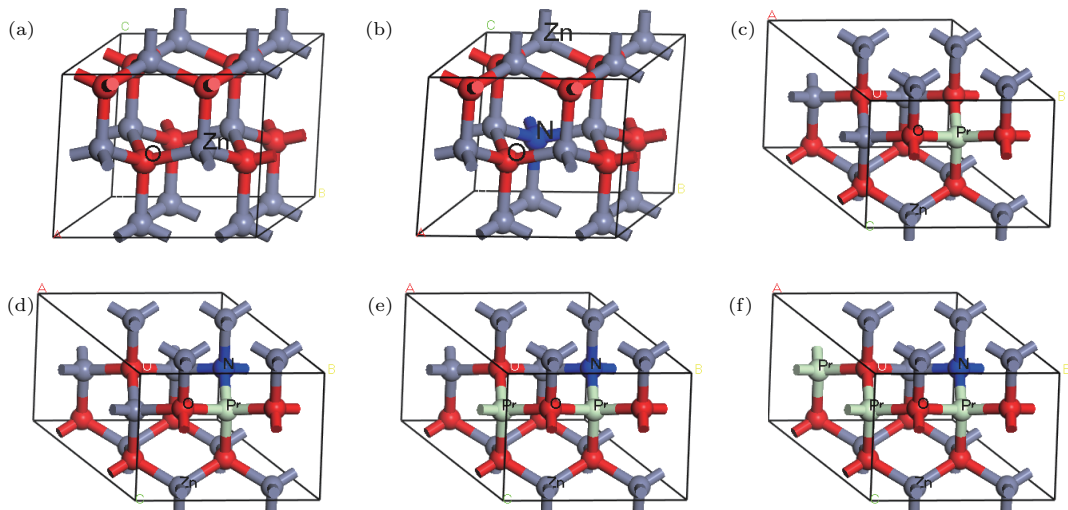


图1 结构模型 (a) 纯ZnO; (b)  $ZnO_{0.875}N_{0.125}$ ; (c)  $Zn_{0.875}Pr_{0.125}O$ ; (d)–(f)  $Zn_{1-n}Pr_nO_{0.875}N_{0.125}$  ( $n = 0.125, 0.25, 0.375$ )

Fig. 1. Structural model: (a) Pure ZnO; (b)  $ZnO_{0.875}N_{0.125}$ ; (c)  $Zn_{0.875}Pr_{0.125}O$ ; (d)–(f)  $Zn_{1-n}Pr_nO_{0.875}N_{0.125}$  ( $n = 0.125, 0.25, 0.375$ ).

稀土元素Pr的 $U$ 值参考文献[33]设为6 eV不变,再参考文献[34]中Zn, O原子的 $U$ 值参数,以Zn 3d电子 $U$ 值4 eV, O 2p电子 $U$ 值8 eV为初始值,以ZnO禁带宽度实验值为目标参考值,经过反复调整和校对之后,最终确定Zn 3d电子的 $U$ 值是4.64 eV, O 2p电子的 $U$ 值是8.12 eV,由此计算所得的带隙为3.369 eV,与实验值3.37 eV[35]符合得很好.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 晶体结构分析

由表1所列ZnO,  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ ,  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ )的能量和键布居情况可知,相对于ZnO完美晶体,各种缺陷的存在都能引起晶体能量的改变.由形成能的数据可知, $\text{Zn}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}$ 和 $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 这两个单掺杂体系的形成能比共掺杂体系的都大,说明共掺体系比单掺杂体系更容易形成;共掺体系随着Pr原子掺杂浓度的增加而减小,形成能变小,说明稳定性变强.我们知道键布居是一种可以用来分析化

学键特性的常用参数,键布居数值越大,化学键共价特性越强[25].从表1中可以很明显地看出,各掺杂体系的最大Zn—O键布居数变化不大,但所有掺杂体系的Zn—O键布居数均大于本征体系,其中掺N后的共价性增强得最为明显,但当掺杂Pr原子浓度增大到0.375时,共价性开始减弱,说明N的掺入可以有效改善因Pr掺入引起的不稳定性,但其改善能力也有限.最小Zn—O键布居数均小于本征体系,呈逐渐减小的趋势,说明其共价性逐渐变弱,也表示ZnO禁带宽度应该变小,这在后面能带结构的讨论中也得到验证;同一体系的最短Zn—O键的布居数都比最长Zn—O键的布居数小,二者之间对应的比例随杂质浓度的增大先增加后减小,说明杂质的掺入对体系的晶格畸变有很大的影响.掺杂浓度成为引起这一现象的原因主要是由于Pr离子半径小于Zn离子半径, N离子半径小于O离子半径,这种晶格畸变会使ZnO晶体内部正负电荷中心不再重合而产生内部偶极矩,进而产生局域电势差,因此有利于光生空穴-电子对的分离,从而提高材料的光催化活性.

表1 ZnO与各掺杂体系能量及键布居

Table 1. The population and energy of the ZnO and the co-doped systems.

模型	$E/\text{eV}$	$E_f/\text{eV}$	Zn—O <sub>(max)</sub>	Zn—O <sub>(min)</sub>	Zn—O <sub>(min / max)</sub>
ZnO	-17167.81	—	0.45	0.34	75.56%
$\text{Zn}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}$	-16758.08	-8.68	0.46	0.38	82.61%
$\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$	-17000.75	0.55	0.49	0.29	59.18%
$\text{Zn}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$	-16592.97	-10.34	0.47	0.26	55.32%
$\text{Zn}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$	-16179.50	-15.54	0.51	0.34	66.67%
$\text{Zn}_{0.625}\text{Pr}_{0.375}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$	-15764.75	-19.45	0.46	0.13	28.26%

#### 3.2 电子结构分析

图2(a)和图2(b)分别为纯ZnO体系的能带图和N单掺ZnO后体系的能带图,费米能级始终定为0点( $E_f = 0$  eV),由图2中可以看出,导带和价带明显下移(导带下移1.322 eV,价带下移2.344 eV),价带顶附近出现了多余的载流子空穴,带隙值变为3.666 eV,虽然与纯体系相比略微增大,但由于这种体系的N替代了同价位的O,因此N作为杂质引入,杂质能级中空穴间的相互排斥作用使得空穴载流子局域于价带顶,从而在费米能级附近形成了

深受主能级,使其邻近原子中的费米能级附近空穴数增加,从而排斥作用增大,直接导致N原子在体系中不稳定,还导致了晶格的畸变,此时杂质能级与价带和导带之间的能量差为1.322 eV, 0.922 eV,与禁带宽度相比呈变小的趋势,其能级数都较为密集,便于作为电子从低能级跃迁至高能级的桥梁.因此直接对光催化材料载流子的产生、输运、复合等行为产生较大的影响,如:电子仅需要很小的能量便可从价带跃迁至杂质能级,之后再由杂质能级跃迁至导带,从而使催化剂的吸收边向长波方向移动,增大光吸收率,从而提高光催化活性.

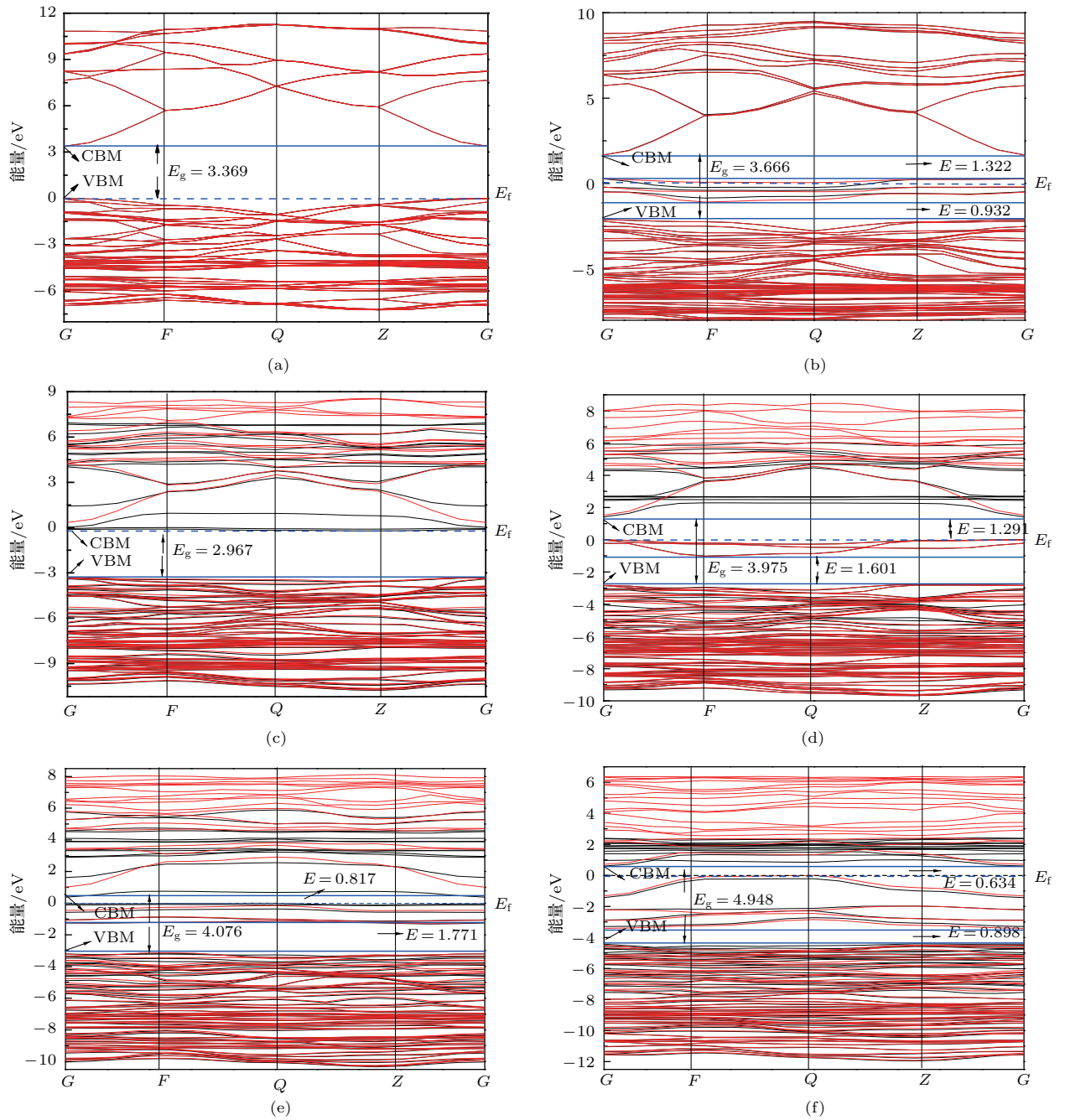


图2 能带结构图 (a) Pure ZnO; (b)  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ ; (c)–(f)  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ )  
 Fig. 2. Band structure diagram: (a) Pure ZnO; (b).  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ ; (c)–(f)  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ ).

图2(c)为 $\text{Zn}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}$ 体系的能带图,与纯ZnO体系的能带图相比可以发现,导带和价带均下移,同时Pr的掺入使能级发生劈裂,导带与杂质能级相连,禁带宽度缩小为2.967 eV.极大地缩小了电子跃迁所需能量.

图2(e)和图2(f)分别为 $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0.125, 0.25, 0.375$ )共掺体系的能带图,三幅图中掺杂对晶体的完整性产生了破坏,在杂质原子

周围由于电失衡形成晶场,在晶场作用下能级发生了劈裂,禁带宽度分别为3.975, 4.076, 4.948 eV.由于杂质能级的出现使共掺体系杂质能级与价带和导带之间的能量差分别为1.601, 1.291 eV; 0.817, 1.771 eV; 0.634, 0.898 eV.这是由于Pr的价电子数都比被替原子Zn的多,导致有多余电子形成载流子,表现为费米附近的杂质能级,其主要为Pr的4f态贡献.由于能量差减小,使ZnO作为光催化剂时

产生的电子和空穴更容易被施主、受主能级俘获, 只需极小的能量便可实现电子的跃迁. 同时, Pr, N掺杂后的杂质能级位于价带顶附近, 是受主能级, 可以形成离子陷阱俘获电子, 使其光催化能力大大提升.

对比图 2(e) 和图 2(f) 四张共掺体系能带图, 随着掺杂 Pr 浓度的增加, 导带与杂质能级间的能量差在不断减小, 其中  $\text{Zn}_{0.625}\text{Pr}_{0.375}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  的能量差最小, 电子最容易发生跃迁, 说明其光催化功能最强.

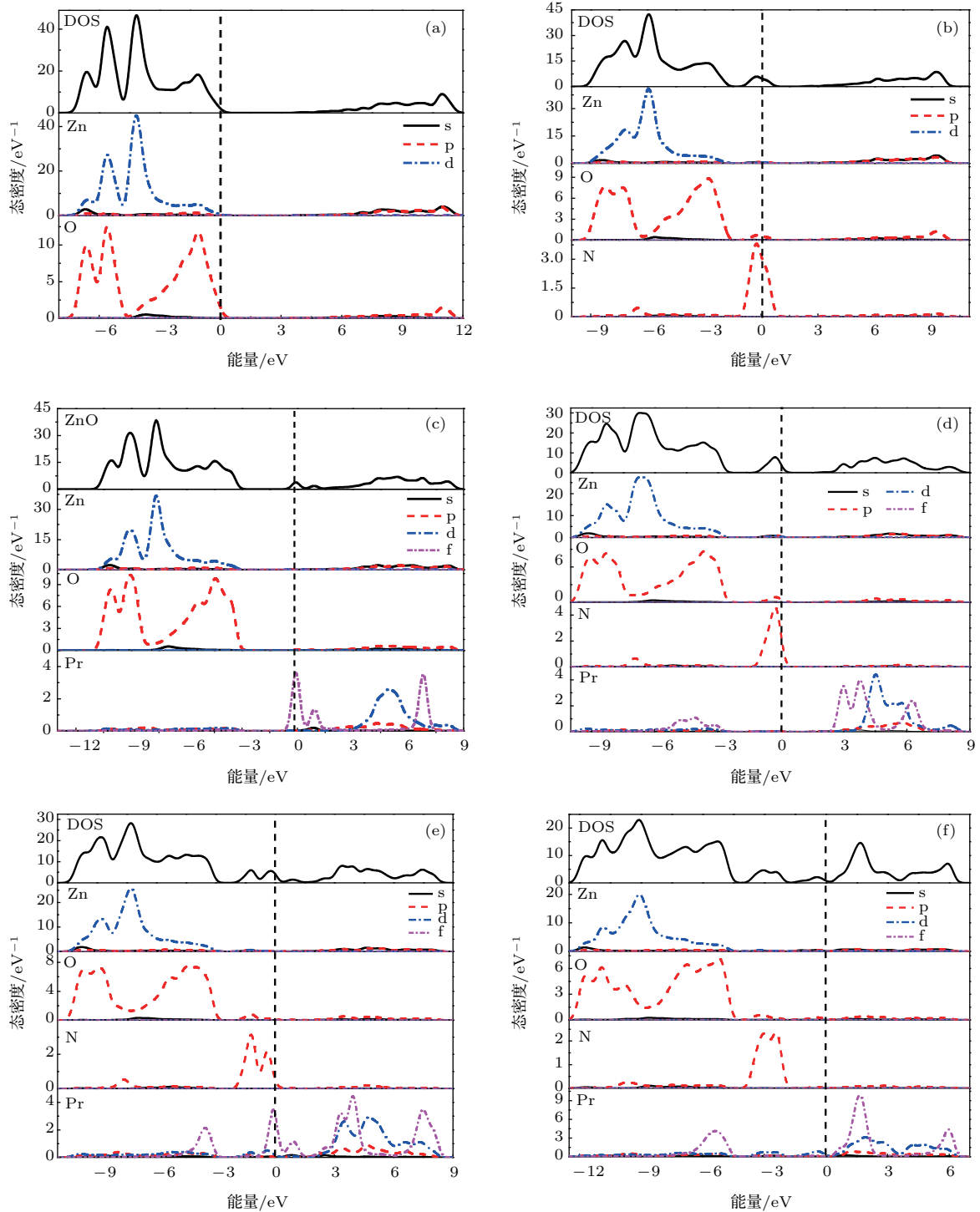


图3 能态密度图 (a) Pure ZnO; (b)  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ ; (c)–(f)  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ )  
 Fig. 3. Energy state density diagram: (a) Pure ZnO; (b)  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ ; (c)–(f)  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ ).

从图3(a)纯ZnO的态密度图可以看出,价带主要由Zn 3d态和O 2p态贡献,导带主要由Zn 4s态, Zn 3p态与O 2p态贡献. Zn 3d态和O 2p态之间的强相互作用叠加形成-5.14 eV处的态密度峰; Zn 4s态与O 2p态之间的强相互作用叠加形成11.12 eV处的态密度峰; O 2p态引起了-9.12 eV的态密度峰,导带中最高峰受Zn 3d态的影响.

由图3(b) N单掺ZnO后的态密度图可以看出, N单掺杂对能带有较明显的影响,但主要的贡献能级并未发生变化. N 2p态使得费米能级附近出现杂质能级. 因此可以判断出杂质原子的贡献,是禁带变小的主因,与能带图谱的分析相呼应.

由图3(c) Pr单掺ZnO后的态密度图可以看出, Pr 4f, Pr 4d态对价带贡献较明显,其中Pr 4f态对费米能级处的杂质能级有较大贡献.

由图3(e)和图3(f)的 $Zn_{1-n}Pr_nO_{0.875}N_{0.125}$  ( $n = 0.125, 0.25, 0.375$ )共掺杂体系态密度图可以看出, 3—9之间的小峰是由于Zn 4s态与Pr 4f态之间的强相互作用叠加形成的. 费米能级附近主要分别由N 2p态、Pr 4f态贡献,同样也是产生杂质能级的主因,其导带和价带整体向低能区域移动. $Zn_{0.75}Pr_{0.25}O_{0.875}N_{0.125}$ 体系费米能级处出现的杂质能级最多,主要是由Pr 4f态所贡献.

掺杂体系相比于纯ZnO,其导电性能都有所增强,同时也带来了光催化功能的提升.

### 3.3 光学性质

图4为ZnO,  $ZnO_{0.875}N_{0.125}$ ,  $Zn_{1-n}Pr_nO_{0.875}N_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ )六种体系介电函数实部图,对应介电常数随入射光能量的变化. 介电常数表征了介质在外电场作用下的极化程度,也就是对电荷的束缚能力,介电常数越大,对电荷的束缚能力越强,说明材料的极化能力越强. 在无入射光的情况下,静态介电常数就是介电函数的实部上纵坐标所对应的值. 从图4中可以看出,五种体系的静介电常数依次为1.810, 6.761, 3.670, 2.431, 3.167, 10.505. 与本征ZnO相比,所有掺杂体系的静介电常数均增加,其中 $Zn_{0.625}Pr_{0.375}O_{0.875}N_{0.125}$ 体系静介电常数最大,并且不同浓度Pr与N共掺体系的静介电常数随掺杂Pr浓度的增加而增加,说明共掺体系中随着掺杂Pr原子浓度的增加,极化能力变强,体系的

光生电场强度变大,使光激发载流子在晶体内的迁移变快,体系对电荷的束缚能力增强.

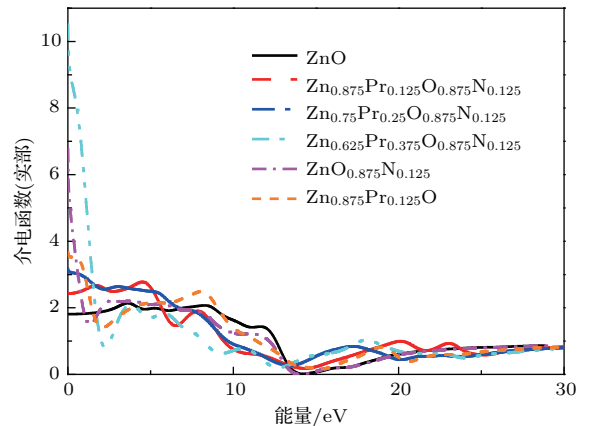


图4 介电函数实部

Fig. 4. The real part of the dielectric function.

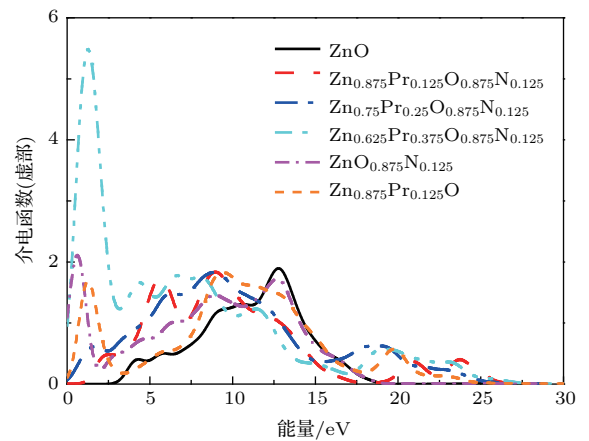


图5 介电函数虚部

Fig. 5. The virtual part of the dielectric function.

图5为ZnO,  $ZnO_{0.875}N_{0.125}$ ,  $Zn_{1-n}Pr_nO_{0.875}N_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ )六种体系介电函数虚部图. 我们知道,介电常数是媒质在外加电场时对外加电场的响应. 从微观上看,就是形成了很多的电偶极子,其中虚部表征的是形成电偶极子消耗的能量,与带间跃迁有关,可以反映出材料的电子受激跃迁程度,虚部数值越大,表明电子吸收光子的概率越大,处于激发态的电子数目越多,进行下一步跃迁的概率也越大. 同时,ZnO作为宽禁带直接带隙半导体,其光谱是由能级间电子跃迁所产生的,各个介电峰可以通过ZnO能带结构和态密度来解释. 从图6(a)中可以看出,本征ZnO在4.212, 12.787 eV处有高峰,是由O 2p态和Zn 4s态之间的电子跃迁产生的; $ZnO_{10.875}N_{0.125}$ 体系在0.639,

12.649 eV处的高峰,是由O 2p态、Pr 4f态之间的电子跃迁产生的;  $\text{Zn}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}$ 体系在1.241, 9.453 eV处的高峰,是由O 2p态、N 2p态之间的电子跃迁产生的.  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0.125, 0.25, 0.375$ )三种体系,第一个峰的位置分别位于2.168, 1.592, 1.203 eV处,是由Pr 4d态、Pr 4f态之间的电子跃迁产生的.与本征ZnO相比,各掺杂体系介电函数虚部的主峰位均向低能区域移动,这与禁带宽度变小的趋势相对应,同时这也与杂质的掺入造成的晶格畸变以及杂质能级的形成有关.

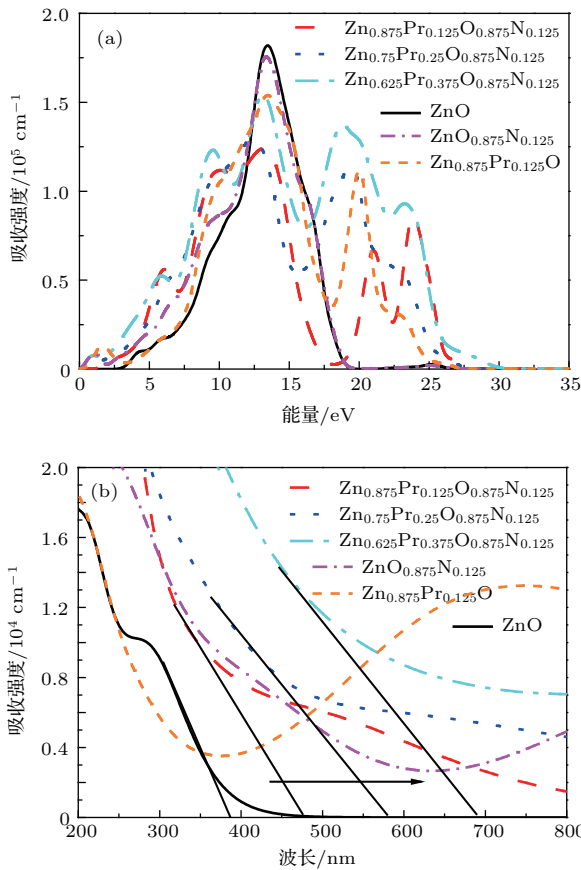


图6 (a) 吸收光谱; (b) 可见光波长范围内的吸收光谱  
Fig. 6. (a) Absorption spectrum; (b) absorption spectrum in visible wavelength energy range.

从图6(a)掺杂前后ZnO的吸收光谱可知,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ ,  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ )六种体系的吸收谱低能区域带边分别位于3.69, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01 eV;掺杂后吸收带边均发生红移. 纯ZnO的吸收谱主要有一个峰位于13.409 eV,  $\text{Zn}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}$ 吸收谱主要有三个峰依次位于1.727, 13.432, 19.932 eV;  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 吸收谱主要有三个峰依次位于1.113, 9.090, 13.386 eV;  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$

( $n = 0.125, 0.25, 0.375$ )三种体系的第一个吸收峰分别位于5.004, 5.405, 5.966, 1.672, 1.517 eV处. 与本征体系相比,掺杂后的最高峰均减小,但由于本文希望在可见光范围内光解水制氢,特别将可见光范围的吸收光谱放大(图6(b)).从掺杂前后ZnO的吸收光谱中可以明显看出  $\text{Zn}_{1-n}\text{Pr}_n\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$  ( $n = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ )这四种体系,随着掺杂浓度的增加,在可见光区吸收能力也依次由380 nm扩大至480, 580, 690 nm,其中  $\text{Zn}_{0.625}\text{Pr}_{0.375}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 的吸收能力最强.  $\text{Zn}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{O}$ 体系在该范围对可见光吸收能力也强于本征ZnO,但  $\text{ZnO}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 体系在该范围对可见光的吸收能力却弱于本征ZnO.故可知这三种共掺杂体系均有望提高ZnO的光催化性,且  $\text{Zn}_{0.625}\text{Pr}_{0.375}\text{O}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ 体系对可见光谱的光响应范围最强.

#### 4 结 论

本文基于第一性原理,主要计算非金属元素N单掺ZnO,金属元素Pr掺杂ZnO以及不同浓度Pr与N共掺杂ZnO的电子结构和光学性质,然后和纯ZnO体系进行对比.

计算结果表明,由形成能的数据可知,共掺杂体系比单掺杂体系更容易形成,且随Pr杂质浓度增加其稳定性先变强后变弱.由布居分析可知,同一体系最短Zn—O键与Zn—O键之间的布居数比例随杂质浓度的增大先增大后减小,说明杂质的掺入对体系的晶格畸变有很大的影响,有利于光生空穴-电子对的分离,从而提高材料的光催化活性.由能带和态密度图谱综合分析可知,N 2p态与Pr 4f态发生杂化对晶体的完整性产生了破坏,在杂质原子周围由于电失衡形成晶场,因此造成能级劈裂、带隙减小.由光学性质分析可知:与本征ZnO相比,所有掺杂体系的静介电常数均增加,不同浓度Pr-N共掺体系的静介电常数随掺杂Pr浓度的增加而增加,说明共掺体系中随着掺杂Pr原子浓度的增加,极化能力变强;从掺杂前后ZnO的吸收光谱中可以明显看出,各掺杂体系在可见光范围的光吸收能力除了N单掺体系外其他体系均强于本征ZnO体系,并且各共掺体系中随着掺杂原子浓度的增加,在可见光区吸收能力也依次由380 nm扩大至480, 580, 690 nm,并且

Zn<sub>0.625</sub>Pr<sub>0.375</sub>O<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub> 的吸收能力最强, 最有望提高 ZnO 的光催化性.

### 参考文献

- [1] Moon S C, Matsumura Y, Kitano M, Matsuoka M, Anpo M 2003 *Res. Chem. Intermediat.* **29** 233
- [2] Zhou C, Lai C, Zhang C, Zeng G, Huang D, Cheng M, Hu L, Xiong W P, Chen M, Wang J J, Yang Y, Jiang L B 2018 *Appl. Catal. B: Environ.* **238** 6
- [3] Zou J J, Chen C, Liu C J, Zhang Y P, Han Y, Cui L 2005 *Mater. Lett.* **59** 3437
- [4] Fons P, Tampo H, Niki S, Kolobov A V, Ohkubo M, Tominaga J, Friedrich S, Carboni R, Boscherini F 2006 *Nuclear Inst. & Methods in Physics Research B* **246** 75
- [5] Chen L J, Li W X, Dai J F, Wang Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 196101 (in Chinese) [陈立晶, 李维学, 戴剑锋, 王青 2014 物理学报 **63** 196101]
- [6] Belaidi A, Dittrich T, Kieven D, Tornow J, Schwarzburg K, Kunst M, Allsop N, Lux-Steiner M C, Gavrilov S 2009 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **93** 1033
- [7] Krunk M, Katerski A, Dedova T, Acik I O, Mere A 2008 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **92** 1016
- [8] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
- [9] Rout C S, Krishna S H, Vivechand S R C, Govindaraj A, Rao C N R 2006 *Chem. Phys. Lett.* **418** 586
- [10] Zhang J M, Gao D, Xu K W 2012 *Sci. China: Phys. Mech.* **55** 428
- [11] Lan W, Liu Y, Zhang M, Wang B, Yan H, Wang Y 2007 *Mater. Lett.* **61** 2262
- [12] Li Y, Zhao X, Fan W 2015 *J. Phys. Chem. C* **115** 3552
- [13] Yao Y, Cao Q 2013 *Acta Metall. Sin: Engl.* **26** 467
- [14] Yu Y S, Kim G Y, Min B H, Kim S C 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1865
- [15] Zhang J M, Chen Z, Zhong K, Xu G, Huang Z 2014 *Sci. Bull.* **59** 3232
- [16] Persson C, Platzerbjörkman C, Malmström J, Törndahl T, Edoff M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 146403
- [17] Salah N, Hameed A, Aslam M, Abdel-Wahab M S, Babkair S S, Bahabri F S 2016 *Chem. Eng. J.* **291** 115
- [18] Sharma S, Mehta S K, Kansal S K 2016 *J. Alloy. Compd.* **699** 323
- [19] Chen S, Wu Q Y, Chen Z G, Xu G G, Huang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2011 (in Chinese) [陈珊, 吴青云, 陈志高, 许桂贵, 黄志高 2009 物理学报 **58** 2011]
- [20] Chen L L, Lu J G, Ye Z Z, Lin Y M, Zhao B H, Ye Y M, Li J S, Zhu L P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 2939
- [21] Hou Q Y, Qu L F, Zhao C W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 057401 (in Chinese) [侯清玉, 曲灵丰, 赵春旺 2016 物理学报 **65** 057401]
- [22] Chen J L, Devi N, Li N, Fu D J, Ke X W 2018 *Chin. Phys. B* **27** 397
- [23] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Zeitschrift fuer Kristallographie* **220** 567
- [24] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Mat.* **14** 2717
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Pickett W E, Erwin S C, Ethridge E C 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1201
- [27] Jia X F, Hou Q Y, Xu Z C, Qu L F 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **465** 128
- [28] Janotti A, van der Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [29] Pu C Y, Tang X, Lü H F, Zhang Q Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037101 (in Chinese) [濮春英, 唐鑫, 吕海峰, 张庆瑜 2011 物理学报 **60** 037101]
- [30] Lin Q L, Li G P, Xu N N, Liu H, Wang C L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 037101 (in Chinese) [林俏露, 李公平, 许楠楠, 刘欢, 王苍龙 2017 物理学报 **66** 037101]
- [31] Wu J J, Tang X, Long F, Tang B Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **64** 137101 (in Chinese) [吴静静, 唐鑫, 龙飞, 唐壁玉 2017 物理学报 **64** 137101]
- [32] Xu Z C, Hou Q Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 157101 (in Chinese) [许镇潮, 侯清玉 2015 物理学报 **64** 157101]
- [33] Feng J, Xiao B, Wan C L, Qu Z X, Huang Z C, Chen J C, Zhou R, Pan W 2011 *Acta Mater.* **59** 1742
- [34] Guo S, Hou Q, Xu Z, Zhao C 2016 *Physica B* **503** 93
- [35] Li P, Deng S, Zhang L, Li Y, Yu J, Liu D 2010 *Chinese J. Chem. Phys.* **23** 527

# Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO<sub>2</sub> from first-principles\*

Zhang Li-Li<sup>1)2)†</sup> Xia Tong<sup>2)</sup> Liu Gui-An<sup>2)</sup> Lei Bo-Cheng<sup>2)</sup> Zhao Xu-Cai<sup>2)</sup>  
Wang Shao-Xia<sup>2)</sup> Huang Yi-Neng<sup>1)2)</sup>

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China)

( Received 14 August 2018; revised manuscript received 28 November 2018 )

## Abstract

ZnO is a wide bandgap semiconductor with the advantages of good stability, strong radiation resistance, and low cost. It has become a hot material in the field of photocatalysis, but it can only absorb purple light. Therefore, it is a valuable problem to study how to expand the response range of ZnO to visible light. Doping modification is a common method to solve this problem. In order to carry out the relevant research, the calculation in this paper are carried out by the CASTEP tool in Materials Studio software based on the first-principles of ultrasoft pseudopotential of density functional theory, the geometric structures of ZnO, Zn<sub>0.875</sub>Pr<sub>0.125</sub>O, ZnO<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub>, Zn<sub>0.875</sub>Pr<sub>0.125</sub>O<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub>, Zn<sub>0.75</sub>Pr<sub>0.25</sub>O<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub>, Zn<sub>0.625</sub>Pr<sub>0.375</sub>O<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub> are constructed. All the models are based on the optimization of the geometry structure. By using the method of generalized gradient approximation plus  $U$ , we calculate the band structure, density of states, population, absorption spectra and dielectric functions of the models. The results show Co-doped system is easier to form than single-doped system, and the stability of the co-doped system increases first and then decreases with the increase of Pr concentration. The population ratio of the shortest Zn-O bond to the longest Zn-O bond in the same system increases first and then decreases with the impurity concentration, which shows that the doping of impurities has a great influence on the lattice distortion of the system, and the distortion is benefit for the separation of photogenerated hole-electron pairs. Therefore, the photocatalytic activity of the materials can be improved. Hybridization of N-2p and Pr-4f states destroys the integrity of crystals and forms crystal fields around impurity atoms, which results in splitting of energy levels and narrowing of bandgap. Compared with intrinsic ZnO, the static dielectric constant of all doped systems increases, especially the constant of Pr-N co-doped systems increases with the increase of doped Pr concentration, which indicates that the polarization ability of the co-doped systems increases with the increase of doped Pr atomic concentration. The main peaks of the dielectric function imaginary part of the doping systems move to the low energy region, and the absorption spectrums are red-shifted. As the concentration of impurity Pr atom increases, in the visible region, the absorption capacity of each co-doped system increases, their response range is enlarged in turn, showing the co-doping of N and Pr is benefit for improving the photocatalytic activity of ZnO.

**Keywords:** electronic structure, optical properties, ZnO

**PACS:** 74.25.Gz, 74.25.Jb, 77.55.hf

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181531

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11664042) and the Thirteenth Five-Year Key Disciplines of Xinjiang Uygur Autonomous Region Open Project, China (Grant No. XJZDXK-PHY-201806).

† Corresponding author. E-mail: [suyi2046@sina.com](mailto:suyi2046@sina.com)