

Ag、N 掺杂 ZnS 结构及光学性质的理论研究

董雨琦^a, 王云廷^a, 乔青安^a, 蔡红兰^a, 金娟^a, 高洪伟^b

(鲁东大学 a.化学与材料科学学院; b.生命科学学院, 山东 烟台 264039)

摘要: 本文基于密度泛函理论, 采用第一性原理方法研究了 Ag、N 单掺杂/共掺杂的 ZnS 结构、能带及光学性质等。结果表明, Ag 单掺杂后晶格体积增大, N 单掺杂后的晶格体积减小, 但二者均可使禁带宽度变窄。在 Ag、N 共掺杂体系中, Ag、N 相邻时, 晶格参数的变化较大, 而非邻位掺杂时, 带隙宽度更小。同时, N 的 2p 态与 Zn 的 3d 态在价带深能级的局域化作用减弱, 有助于光生电子的跃迁。光学性质计算表明, Ag、N 非邻位共掺杂时, 体系在低能区的介电常数虚部峰值较大, 对可见光的吸收增强, 预示掺杂后的 ZnS 有更好的光催化性能。

关键词: Ag、N 共掺杂; 硫化锌; 第一性原理; 光催化

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2022)04-0378-07

随着现代工业的发展, 能源问题与环境污染日渐严峻, 已成为亟待解决的重大问题^[1]。光催化技术的出现, 为解决这一问题提供了可行方案。自 Fujishima 报道 TiO₂ 光解水制氢后^[2], 半导体催化的研究越发火热, 大量研究表明半导体催化剂在光催化析氢、光降解有机污染物等领域具有广阔的应用前景^[3-4]。

ZnS 材料作为 II-VI 族硫化物, 是一种宽禁带半导体, 有较大的禁带宽度且属于直接带隙跃迁, 有较好的光电性能^[5-6]。在光激发下, ZnS 能快速产生光生电子与空穴, 可用于光催化降解污染物, 而且 ZnS 的价带电位较低, 光生电子具有更负的还原电位, 意味着硫化锌具有更强的还原能力, 在光催化析氢方面也有较好的效果。但由于其禁带宽度大, 对可见光响应不足, 激发的光生电子和空穴对也极易复合^[7], 导致光催化效率不高, 限制了其在光催化领域的应用。研究表明贵金属的加入(如 Au、Pt 或 Ag), 可提高半导体的整体光催化效率^[8-10], 这种效应归因于光生电子与空穴复合速率的降低, 因为聚集在金属上的电子和留在光催化剂表面的空穴之间有更好的电荷分离^[11]。实验研究发现^[12], Ag 的掺杂为 ZnS 的光生电子

和空穴的转移与分离提供了一个有效的通道, 增强了空穴的光催化氧化能力, Ag 充当电子捕获的“陷阱”。王骏齐等^[13]研究了不同浓度 Ag 掺杂对 ZnS 性质的影响, 结果发现, Ag 的加入可以增加体系对可见光的吸收, 但随着 Ag 浓度的增加, 晶胞畸变严重, 带隙呈现先减小后增大的现象。另一方面, N 元素掺杂可以在低能区产生新的能级^[14], 减小 ZnS 的带隙宽度, 增加其对可见光的吸收, 从而提高催化效率。Zhou 等^[14]从理论与实验两方面研究了 N 掺杂硫化锌的结构及光催化析氢能力, 结果发现, 单一的 N 掺杂为 ZnS 的价带顶部引入了一个窄的受主能级, 使得价带顶明显升高, 而对导带的影响很小。光电化学分析的测试结果也显示 N 掺杂 ZnS 在光催化过程中稳定性明显改善, 光生电子和空穴的分离效率得到提高。

目前 Ag、N 单掺杂硫化锌的研究很多, 但 Ag、N 共掺杂的硫化锌体系鲜有报导。本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法, 分别考察 Ag、N 单掺杂 ZnS 以及 Ag、N 共掺杂 ZnS 的结构、价带特性和光学性质变化, 以期为 ZnS 的光催化改性提供参考和依据。

收稿日期: 2021-10-08; 修回日期: 2022-02-10

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2019MC004, ZR2017PB006, ZR2020MB077); 山东省高端人才建设项目(108-10000318)

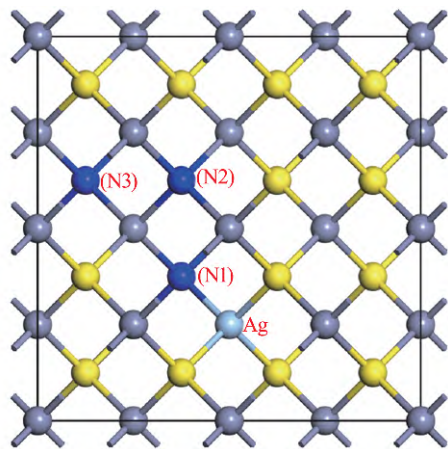
第一作者简介: 董雨琦(1998—), 女, 甘肃张掖人, 研究方向为催化机理研究。E-mail: 1833814713@qq.com

通信作者简介: 乔青安(1975—), 女, 山东青岛人, 副教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为催化材料及其机理的研究。E-mail: qiaoqa@163.com。

1 模型与计算方法

本文采用闪锌矿 ZnS(空间点群 F-43M) 结构模型,参考文献[15]构建 $2 \times 2 \times 1$ 的超级晶胞,体系包含 32 个原子。Ag、N 的掺杂采用了原子替代法,即分别用 Ag 原子和 N 原子取代超级晶胞中的原子。共掺杂体系中,固定 Ag 的位置,改变 N 的位置,Ag、N 掺杂位置如图 1 所示,N(1)、N(2)、N(3) 表示 Ag-N 共掺杂时 N 的三个不同位置^[15],分别构建了 $Zn_{16}S_{16}$ 、 $Zn_{15}AgS_{16}$ 、 $Zn_{16}S_{15}N$ 、 $Zn_{15}AgS_{15}N(1)$ (邻位掺杂)、 $Zn_{15}AgS_{15}N(2)$ (非邻位掺杂 I) 和 $Zn_{15}AgS_{15}N(3)$ (非邻位掺杂 II) 六个模型,单原子掺杂的浓度均为 3.125%,结构优化后计算各个模型的电子结构和光学性质。

所有计算均基于密度泛函理论(DFT)的 CASTEP 程序包完成^[16],广义梯度近似法(GGA)和局域近似密度(LDA)通常在计算的过程中会低估半导体的禁带宽度^[17],为了获得准确的带隙,本文运用 Hubbard U 修正函数,用以得到更准确的带隙^[18],其中 Zn 的 d 电子 $U_d = 7.5$ eV, p 电子的 $U_p = 4.0$ eV。计算过程选用局域密度近似(LDA+U)的超软赝势和 PBE 交换相关函数^[19]。体系能量计算的截断能为 380 eV,自洽精度为 2×10^{-6} eV/atom。结构优化总能量收敛限小于 2×10^{-5} eV/atom,最大内应力收敛精度值不超过 0.1 GPa,最大受力收敛值为 0.3 eV/nm,最大位移收敛值 0.000 1 nm。



注: N: 蓝色 Zn: 灰色 Ag: 青色 S: 黄色。

图1 Ag-N 共掺杂 ZnS 的晶胞结构模型

Fig.1 Unit cell model of Ag, N co-doped ZnS

2 结果与讨论

2.1 结构与稳定性

对闪锌矿 ZnS 的超原胞进行结构优化,获得晶胞参数为 $a = b = c = 0.540 9$ nm(表 1),实验值为 0.541 nm^[20],二者非常接近。结构优化后,本征态 ZnS 的 Zn-S 的键长为 0.227 8 nm,与文献中的计算值 0.230 8 nm^[21] 也非常接近。从表 1 可以看出,Ag 单掺杂时 Ag-S 键的键长 0.243 0 nm,大于 Zn-S 键的键长,这是由于 Ag 比 Zn 原子的半径大造成的。N 原子单掺杂时 Zn-N 键的键长为 0.198 8 nm,比本征态 Zn-S 键长 0.227 8 nm 短 0.029 nm,其原因是: N 原子半径较 S 更小,且 N 的电负性较 S 的大,所以 N 与 Zn 的静电相互作用力更大, Zn-N 键的键长更短。从晶格参数明显可以看出,Ag 单掺杂时晶胞结构在空间三个方向的矢量明显拉长,晶格参数增大,晶胞体积膨胀(表 1),而 N 的单掺杂则相反,将引起晶胞体积收缩。因此,Ag、N 共掺杂时,晶体结构也有不同程度的畸变,但变形幅度不大,当 Ag、N 相距最远时,晶格参数的变化幅度也是最小的。Ag、N 相对位置的不同暗示了它们在光学性质上的差异。按照文献方法^[22] 获得各个体系的形成能(Ω)(表 1)。可以看出,单独 N 掺杂的体系最稳定,而单一 Ag 掺杂的体系稳定性最差,Ag、N 双掺杂时形成能介于两者之间,且随着 Ag、N 原子间距离的增大逐渐变大,但变化幅度很小。

2.2 能带结构及态密度

在本征态 ZnS 及掺杂体系结构优化后,能带结构及态密度分别如图 2、3 所示。由于考虑了 Hubbard U 修正,计算得出的本征态 ZnS 的带隙值为 3.771 eV,该值与其实验值 3.7 eV^[23] 非常相近,表明计算方法与精度准确有效。本征态 ZnS 的价带顶和导带底都位于布里渊区的高对称点处 G,见图 2(a) 表明了 ZnS 直接跃迁型半导体的特征。从态密度图 3(a) 可见, ZnS 的价带主要是 S 的 3p 与 Zn 的 3d 态贡献,导带主要是由 Zn 的 4s 态和 S 的 3p 态组成,电子可以从 Zn 的 4s 态跃迁到 S 的 3p 态,因而引起 S 原子局域密度向低能级方向离域,暗示了本征态 ZnS 离子性较强而共价性较弱的特点。

表 1 ZnS 掺杂前后晶格参数与键长的变化

Tab.1 The changes of lattice parameters and bond lengths before and after ZnS doping

Doped situation	Lattice parameters/nm			Volume/nm ³	Bond length/nm			Ω /eV	Energy gap/eV
	a	b	c		Zn-N	Ag-N	Ag-S		
Zn ₁₆ S ₁₆	1.061 9	1.061 9	0.516 8	0.582 8	—	—	—	—	3.771
Zn ₁₅ AgS ₁₆	1.065 2	1.065 2	0.518 3	0.588 1	—	—	0.243 0	-2.16	3.489
Zn ₁₆ S ₁₅ N	1.060 1	1.060 2	0.502 9	0.565 2	0.198 8	—	—	-4.52	3.214
Zn ₁₅ AgS ₁₅ N(1)	1.062 9	1.065 3	0.509 5	0.576 9	0.197 0	0.255 7	0.241 4	-3.55	3.289
Zn ₁₅ AgS ₁₅ N(2)	1.057 5	1.057 6	0.513 8	0.574 6	0.198 2	0.442 5	0.245 2	-3.45	3.088
Zn ₁₅ AgS ₁₅ N(3)	1.060 3	1.060 5	0.513 5	0.577 4	0.197 9	0.579 2	0.243 3	-3.36	3.140

通过图 2(b) 可以发现, Ag 单掺杂后, ZnS 的导带和价带的能级均变得比较密集, 导带轻微下移, 约 0.26 eV, 价带位置变化很小, 且穿过了费米能级。结合 Ag 掺杂 ZnS 的态密度图 3(b) 可以发现, 穿过费米能级的价带主要是由 Ag 的 4d 态和 S 的 3p 态杂化形成, 导带主要是由 Ag 的 5s、Zn 的 4s、以及 S 的 3p 态杂化而成。掺杂后体系的导带下移, 带隙减小, 从而更有利于价带电子的跃迁, 说明 Ag 的掺杂提高了 ZnS 对可见光的响应, 能够提升其光催化性能。

N 单掺杂 ZnS 后, 其能带结构变化情况则与

上不同。从图 2(c) 可以看出 N 的掺杂为 ZnS 的价带顶引入了一个窄的受主能级, 使得价带顶明显上升穿过费米能级, 由态密度图(图 3(c)) 可知这是 N 的 2p 态、Zn 的 3d 态以及 S 的 3p 态在费米能级附近杂化而形成的, 价带上移使带隙减小为 3.214 eV, 有利于电子的跃迁。但体系的导带底基本上仍是由 Zn 的 4s 态和 S 的 3p 态组成, 能级位置变化很小。由此可见在 N 掺杂的 ZnS 中, 导带产生的光生电子保持着较高的还原能力, 而价带中的电子空穴的氧化能力减弱, 可以在一定程度上保护 ZnS 在光催化过程中免受光腐蚀。

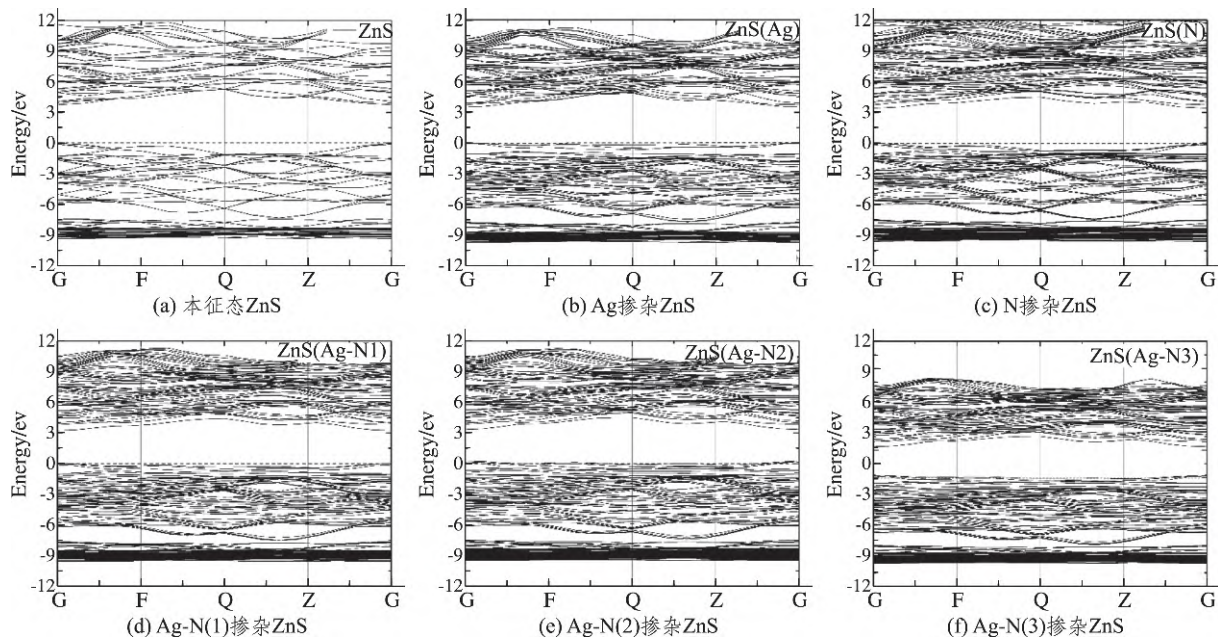


图 2 能带结构图

Fig.2 Band structure diagrams

当 Ag、N 共掺杂时, 二者相对位置的不同导致体系的能带结构也不相同, 见图 2(d~f) 。此时, Ag、N 原子间距离分别是 0.255 7、0.440 5 和 0.579 2 nm。从能带图 2 中可以看出, Ag、N 共掺杂时, N 的掺杂为 ZnS 引入了位于费米能级附近

的杂质能级。Ag-N(1) 邻位掺杂时, 掺杂价带的深能级与杂质能级的间距更大, 价带深能级处表现出较强的电子局域化, 不利于电子的迁移。Ag-N(2) 和 Ag-N(3) 是非邻位掺杂, 随着 Ag、N 距离的增大, N 的 2p 态在价带顶的杂质能级增强,

有助于光生电子的跃迁; 这一特点也可从态密度图 3(d~f) 得到印证, 这三个体系的价带顶主要是由 S 的 3p 态、Ag 的 4d 和 N 的 2p 态杂化而形成, N 的 2p 态随着局域化的减弱, 离域性逐渐增强,

峰值由 2.0 eV 增加 3.1 eV, 形成较强的杂质能级, 使价带明显上移。因此随着 Ag、N 相对位置的不同, N 掺杂对于能带结构的影响也不同, 非邻位掺杂相比邻位掺杂, 更有利于价带电子的跃迁。

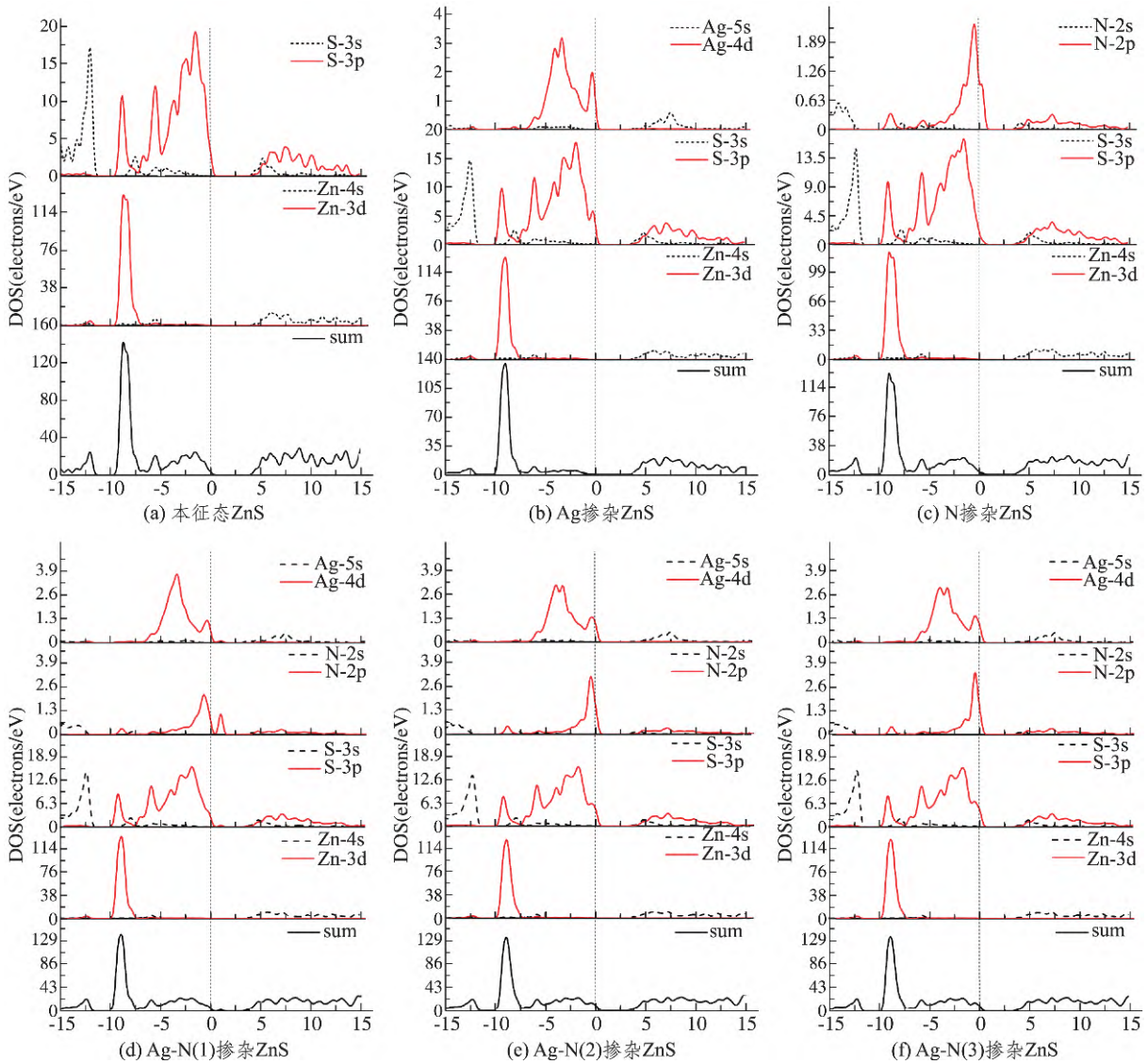


图 3 态密度图

Fig.3 Density of states

3.3 光学性质

在线性响应范围内, 晶体的宏观光学性质可由于其电子结构相联系的复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 ω 是角频率, $\epsilon_1(\omega)$ 为复介电函数的实部, $\epsilon_2(\omega)$ 为复介电函数的虚部。邢海英等^[24] 通过 Kramers-Kronig 色散关系和直接跃迁概率定义, 得出公式 (1) 和公式 (2) 如下:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3\mathbf{K} \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]} \times \frac{h^3}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = 1 + \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3\mathbf{K} |e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega], \quad (2)$$

其中, \mathbf{K} 为倒格矢量, BZ 代表第一布里渊区, $|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2$ 定义为动量跃迁矩阵元 $E_C(\mathbf{K})$ 和

$E_V(K)$ 分别代表了导带与价带的本征能级^[25]。从复介电函数虚部图 4 中可以清晰的看出,在高能区域(约 5~11 eV),掺杂前后变化不明显,但在(0~1.5 eV)低能区域,出现了一组小峰。Ag、N 共掺杂时,峰值由高到低依次是 Ag-N(3)、Ag-N(2) 和 Ag-N(1),说明 Ag-N(1) 邻位共掺杂体系电子激发时需要的能量更高,不利于电子的跃迁和光的吸收,进而影响了光催化性能,这也与能带结构和态密度的分析相吻合。

由此可见,Ag、N 距离较远时,虚部在低能区域的峰值越大,越有助于降低电子跃迁时所需要的激发能,因此,Ag、N 非邻位掺杂在提升 ZnS 的光催化性能上更具优势。

对本征态 ZnS 和三个共掺杂体系的吸收光谱计算(见图 5)表明,本征态 ZnS 的光吸收集中在紫外光区,在可见光区域的吸收系数几乎为零,这一特征与实验事实相符。Ag、N 共掺杂后体系对紫外光的吸收减弱,在长波处的吸收明显增强,发生红移,说明 Ag、N 共掺杂能够增强 ZnS 在可见光区的吸收,拓宽 ZnS 对太阳光的响应范围,可以实现更有效的光催化。除此以外,从 600 nm 开始,吸收系数快速升高,并且非邻位掺杂的 Ag-N(2) 和 Ag-N(3) 体系,其吸收强度明显大于邻位掺杂的 Ag-N(1),这些特征进一步证明,非邻位掺杂 ZnS 在光催化中独具优势,这与前面的能带分析结果非常吻合。

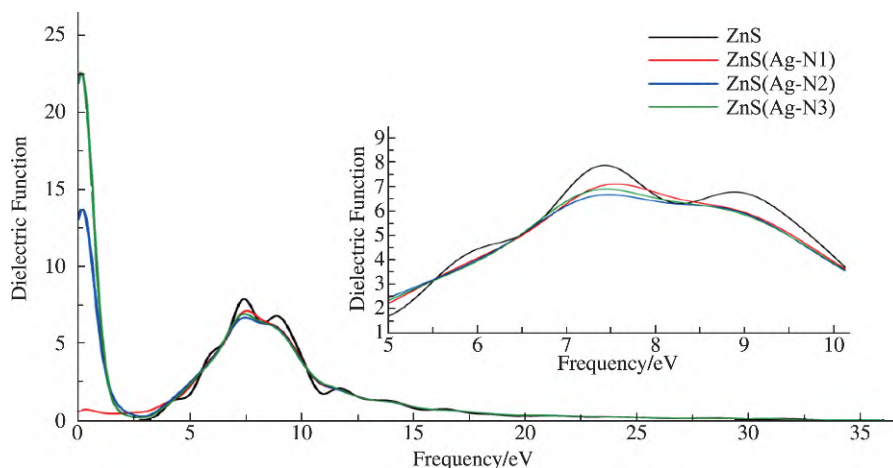


图 4 ZnS 掺杂前后的复介电函数虚部

Fig.4 Imaginary part of complex dielectric function of ZnS before and after doping

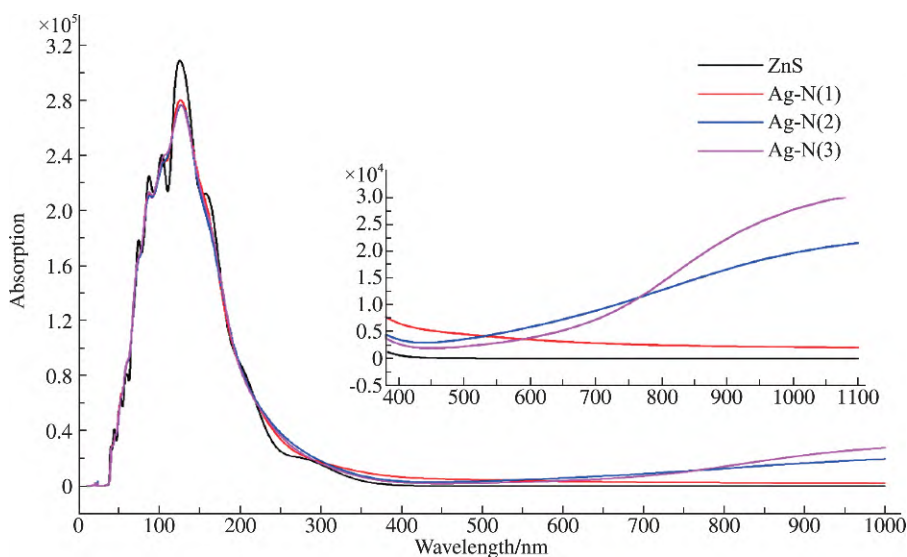


图 5 Ag、N 共掺杂 ZnS 吸收系数光谱图

Fig.5 Absorption coefficient spectrum of Ag-N co-doped ZnS

4 结论

本文基于密度泛函理论计算了 Ag、N 掺杂对 ZnS 的结构、能带以及光学性质的影响。Ag 的单掺杂引起 ZnS 晶胞膨胀,其它掺杂形式则使其结构收缩,且 N 单掺杂时晶胞体积最小,说明 N 的掺杂影响更大,从形成能看,N 的单掺杂形成能最小,体系最稳定。Ag、N 共掺杂时,N 掺杂位置的不同,体系的畸变程度也不同,但晶胞体积和形成能均变化不大。计算结果表明:Ag、N 的单掺杂和共掺杂均会导致 ZnS 的禁带宽度减小,从而有利于电子的跃迁。共掺杂时,随着 N 相对位置的变化,Ag、N 的非邻位掺杂比邻位掺杂更有利于电子的迁移与跃迁,预示着更好的光催化性能。光学性质的分析表明,非邻位掺杂时,体系的复介电函数的虚部出现了更强的吸收峰,吸收曲线中对可见光的吸收峰增强,因此,非邻位掺杂更有利于 ZnS 的光催化反应。以上结论为该领域的更深入研究提供了有意义的理论参考。

参考文献:

- [1] AYODHYA D, VEERABHADRAM G. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection [J]. *Materials Today Energy* 2018, 9: 83–113.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238 (5358): 37–38.
- [3] WANG L, HU Y, QI F, et al. Anchoring black phosphorus nanoparticles onto ZnS porous nanosheets: efficient photocatalyst design and charge carrier dynamics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (7): 8157–8167.
- [4] FANG X, ZHAI T, GAUTAM U K, et al. ZnS Nanoparticles: from synthesis to applications [J]. *Progress in Materials Science* 2011, 56 (2): 175–287.
- [5] 王晓伟, 乔士柱, 李淑青, 等. 补偿型共掺杂 ZnS 电子特性的第一性原理计算 [J]. *材料导报*, 2018, 32 (S1): 515–520.
- [6] MAGED E K, HANY E S. J. Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin O dye in the presence of ZnS nanoparticles [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2009, 205 (2): 151–155.
- [7] MAEDA K, DOMEN K. New Non-Oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light [J]. *Theoretical & Computational Chemistry*, 2007, 111 (22): 7851–7861.
- [8] WANG X, RAN L, DONG L, et al. Enhanced full-spectrum water splitting by confining plasmonic Au nanoparticles in N-doped TiO₂ bowl nanoarrays [J]. *Nano Energy* 2016, 24: 87–93.
- [9] LIU M, FENG L, ZHANG X, et al. Superwetable microwell arrays constructed by photocatalysis of silver-doped ZnO nanorods for ultrasensitive and high-throughput electroanalysis of glutathione in hela cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (38): 32038–32046.
- [10] KHAIRY M, MOHAMED M M. SnO₂ (β-Bi₂O₃) / Bi₂Sn₂O₇ nanohybrids doped with Pt and Pd nanoparticles: applications in visible light photocatalysis, electrical conductivity and dye-sensitized solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (33): 21716–21728.
- [11] SATO S, WHITE J M. Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts [J]. *Chemical Physics Letters*, 1980, 72 (1): 83–86.
- [12] GUPTA V K, FAKHRI A, AZAD M, et al. Synthesis and characterization of Ag doped ZnS quantum dots for enhanced photocatalysis of Strychnine as a poison: charge transfer behavior study by electrochemical impedance and time-resolved photoluminescence spectroscopy [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 510: 95–102.
- [13] 王骏齐, 张衍敏, 陈天弟, 等. 不同浓度 Ag 掺杂 ZnS 的电子结构及光学性质的第一性原理研究 [J]. *材料导报* 2017, 33 (S1): 33–36.
- [14] ZHOU Y, CHEN G, YU Y, et al. An efficient method to enhance the stability of sulphide semiconductor photocatalysts: a case study of N-doped ZnS [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (3): 1870–1876.
- [15] 吴方棣, 胡家朋, 杨自涛, 等. Ag-N 共掺杂闪锌矿 ZnS 光催化性质的第一性原理研究 [J]. *材料导报*, 2021, 35 (18): 18012–18017.
- [16] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2002, 14 (11): 2717–2744.
- [17] JOHN P P, STEFAN K. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation [J]. *Physical Review*

- Letters, 1999, 82(12): 2544–2547.
- [18] KHAN M S, SHI L J, YANG X T, et al. Optoelectronic and magnetic properties of Mn-doped and Mn-C co-doped Wurtzite ZnS: a first-principles study [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2019, 31(39): 395702.
- [19] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 567–570.
- [20] HUANG H C, YANG C L, WANG M S, et al. Optical absorption enhancement of Hg-doped ZnX (X = S, Se) for hydrogen production from water splitting driven by solar energy [J]. Vacuum, 2018, 157: 36–44.
- [21] LAPORTA F A, GRACIA L, ANDRES J, et al. A DFT study of structural and electronic properties of ZnS polymorphs and its pressure-induced phase transitions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(12): 4011–4018.
- [22] KURTOGLU M E, LONGENBACH T, SOHLBERG K, et al. Strong coupling of Cr and N in Cr-N-Doped TiO₂ and its effect on photocatalytic activity [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(35): 17392–17399.
- [23] DENZLER D, OLSCHIEWSKI M, SATTLER K J. Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(5): 2841–2845.
- [24] 邢海英, 范广涵, 章勇, 等. 第一性原理研究 Mg, Si 和 Mn 共掺 GaN [J]. 物理学报, 2009, 58(1): 450–458.
- [25] 沈学础. 半导体光学性质 [M]. 北京: 科学教育出版社, 1992: 76–77.

Theoretical Study on Structures and Photocatalytic Properties of Ag, N doped ZnS

DONG Yuqi^a, WANG Yunting^a, QIAO Qing'an^a, CAI Honglan^a, JIN Juan^a, GAO Hongwei^b

(Ludong University a.School of Chemistry and Materials Science; b.School of Life Science, Yantai 264039, China)

Abstract: The structure, band gaps and optical properties of ZnS with Ag, N single- and co-doped systems were studied by the first-principle calculations based on density functional theory. The volume of the lattice was expanded after single-doping of Ag and compressed after N single-doping. Both systems above could lead to narrower energy gaps. In the co-doped systems, the lattice parameters varied larger when Ag and N in the adjacent sites. The energy gaps were getting narrower when Ag and N were non-adjacent. The localization of the 2p of N and 3d of Zn would be weakened in the deep zone of valence band at the same time, which would direct to more efficient transition of the photogenerated electrons. The optical property calculations showed that a higher peak of the imaginary part for the dielectric constant would appear in the low-energy region for non-adjacent co-doped systems. This character suggested stronger absorption in the visible light region and better photocatalyzed performance for co-doped ZnS.

Keywords: Ag, N doped; ZnS; the first-principle calculation; photocatalysis

(责任编辑 李维卫)