

·环境矿物学·

掺杂 Fe、Cd 闪锌矿电子结构的第一性原理计算

丁 聪, 李 艳, 鲁安怀

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对掺 Fe 和(或)Cd 的闪锌矿型 ZnS 的电子结构进行了计算。计算结果表明, 纯闪锌矿的禁带宽度为 2.85 eV; 掺 Fe 浓度为 3.125% 的闪锌矿禁带宽度为 2.58 eV, 且 Fe 的 3d 和 S 的 3p 轨道杂化在禁带中引入了两条杂质能级; 随着掺 Fe 量的增加, 杂质能级的宽度和峰高也随之增大; 掺 Cd 闪锌矿的禁带宽度为 2.68 eV, 并在下价带底引入一条杂质能级; Fe/Cd 共掺杂的闪锌矿禁带宽度为 2.49 eV, 在禁带中出现的两条施主杂质能级可提高闪锌矿的可见光响应及催化能力。计算结果为深入探讨天然闪锌矿的可见光催化机制提供了理论支持。

关键词: 第一性原理计算; 闪锌矿; Fe、Cd 掺杂; 光催化

中图分类号: P578.2⁺3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)03-0382-05

The electronic structures of Fe- and Cd-doped sphalerite ZnS from first principles calculations

DING Cong, LI Yan and LU An-huai

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In this study, the authors investigated the electronic structures of Fe- and/ or Cd-doped sphalerite ZnS by first-principles calculations. Theoretical results show that the band gap of pure sphalerite is 2.85 eV. The results show that Fe-doped sphalerite ZnS with a doping amount of 3.125% has a band gap of 2.58 eV, and the hybridization of Fe 3d and S 3p orbital introduces two intermediate bands in the middle of the forbidden band. With the increase of the amount of Fe-doped, the width and peak height of intermediate bands also increase. The band gap of Cd-doped sphalerite is reduced to 2.68 eV, and the intermediate band below the bottom of the forbidden band is due to the hybridization of Cd 4d and S 2p orbital. Fe- and Cd-codoping reduces the band gap of sphalerite to 2.49 eV, and two donor levels in band gap can improve responding capability to visible light of sphalerite. These results provide theoretical supports for better understanding of photocatalytic mechanism of Fe- and Cd-doped natural sphalerite under visible light.

Key words: first-principles calculation; sphalerite; Fe- and Cd-doped; photocatalysis

合成闪锌矿是一种优良的半导体光催化还原剂,但较大禁带宽度(3.6 eV)限制了其可见光响应范围,影响了光催化效率。实验表明,通过在晶体结

构中掺入过渡金属离子可以提高闪锌矿在可见光下的光催化效率(Hu *et al.*, 2005)。与合成闪锌矿相比,天然闪锌矿更为复杂的化学组成和丰富的类质

收稿日期: 2015-01-14; 修订日期: 2015-04-30

基金项目: 国家重点基础研究“973”发展计划(2014CB846001); 国家自然科学基金项目(41230103); 国家自然科学基金面上项目(41272003)

作者简介: 丁 聪(1990-), 男, 硕士研究生, 材料及环境矿物学专业, E-mail: severus_730@163.com; 通讯作者: 李 艳(1982-), E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn

同像替代离子都显著地影响着它的光催化活性。能进入天然闪锌矿晶格的类质同像离子主要有 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 等, 其 d 电子构型分别为 $3d^6$ 、 $3d^5$ 、 $3d^7$ 、 $3d^{10}$ 和 $4d^{10}$ (李迪恩等, 1989)。而在实际考察中, 天然闪锌矿中的主要杂质离子为 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} , 在黄沙坪发现的闪锌矿中 Fe 的含量可以达到 18.65%, 东坡闪锌矿中的 Cd 含量可达 1.92% (李艳, 2008)。Fe 和 Cd 的存在均有可能影响闪锌矿的电子结构并改变其可见光光催化活性。李艳等 (2007) 发现天然含 Fe 闪锌矿具有良好可见光催化活性并认为 Fe 的存在提高了光电子的利用率。

目前, 基于密度泛函理论的第一性原理计算已广泛用于闪锌矿及掺杂闪锌矿的电子结构计算, 并在理论上成功地解释掺杂离子对电子结构的影响。吴婧等 (2012) 理论计算模拟了掺 Fe、Cd、Ga 的闪锌矿电子结构, 研究表明杂质的掺入可以减小闪锌矿禁带宽度, 并提高空穴与光电子的分离效率。李建华等 (2011) 利用第一性原理计算了掺 Ag 与 Zn 空位闪锌矿型 ZnS 的电子结构, 结果表明引入的缺陷能级可以减小闪锌矿的禁带宽度, 使其可见光催化能力明显增强。Xie 等 (2010) 计算了掺 La 闪锌矿的电子结构, 结果表明掺 La 闪锌矿由半导体转变为导体, 对光的吸收发生红移。但对于闪锌矿电子结构的理论计算多集中于单一杂质的影响, 针对闪锌矿共掺杂电子结构的理论计算还鲜有报道 (李胜旨等, 2011), 而对于类质同像更为丰富的天然闪锌矿的第一性原理计算尚属空白。

本文采用第一性原理计算方法, 分别计算了掺 Fe、Cd 及 Fe/Cd 共掺杂闪锌矿的电子结构, 以期天然闪锌矿光催化机制提供理论支持。

1 计算方法

理论模拟工作采用 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 软件进行 (Kresse and Furthmüller, 1996)。纯闪锌矿属于空间群 $F\bar{4}m$, $Z=4$, 晶胞参数 $a=b=c=5.417 \text{ \AA}$, Zn 和 S 均占据 $4a$ 位置, 原子坐标分别为 (0, 0, 0) 和 (0.25, 0.25, 0.25)。根据体系结合能最小化原理, 对此结构模型进行了优化, 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA) 来描述, 采用 PAW-PBE 赝势描述价电子和离子实的作用, 平面波展开的截断能为 500 eV。用 Monkhorst-pack 法对于布里渊区 (Brillouin zone) 积分, K 网格的大小

为 $4 \times 4 \times 4$ 。自洽循环的能量收敛精度为 10^{-4} eV , 作用在每个原子上的力收敛精度 $< 0.01 \text{ eV/\AA}$ 。

天然闪锌矿中 Zn 被 Fe 或 Cd 以类质同像的形式替代 (李艳等, 2007)。为计算 Fe、Cd 对闪锌矿电子结构的影响, 构建 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞, 并以 Fe、Cd 替代其中的 Zn。计算不同掺杂浓度的闪锌矿电子结构时, 分别将模型中的 1 个、2 个、3 个和 4 个 Zn 替换为掺杂离子, 掺杂浓度为 3.125%、6.25%、9.375% 和 12.5%。但由于超胞的大小一定, 当掺杂浓度继续提高时, 会导致相邻 Fe 的距离过近, 这与闪锌矿中实际的 Fe 分布不一致, 计算结果将出现较大误差, 故只选取了 4 个掺杂浓度。其它计算条件设置与纯闪锌矿计算一致。

2 结果与讨论

图 1 为纯闪锌矿 ZnS 的电子态密度图。从图中可以看出闪锌矿的价带可以分为 3 个部分: 最底部, 下价带区, 上价带区。最底部处于 -13.1 eV 和 -11.5 eV 之间, 这部分主要由 S 的 s 轨道电子组成, 峰形尖锐说明电子局域化强, 几乎不参与成键。下价带区在 -6.5 eV 和 -5.3 eV 之间, 主要由 Zn 的 3d 态构成, 可以看到 Zn 的 3d 轨道分裂为了 E_{12} 态和 E_0 态两个峰, 3d 态的峰值明显高于其它 s 态和 3p 态, 这说明 3d 态电子是高度局域的。上价带区在 -5.1 eV 和 0 eV 之间, 这部分相对平滑, 主要由 S 的 s 态构成, Zn 的 3d 态和 p 态也有参与, 在上下价带区 S 的 3p 态与 Zn 的各态都有重叠的部分, 说明他们之间发生了较强的杂化现象, 这是 ZnS 得以稳

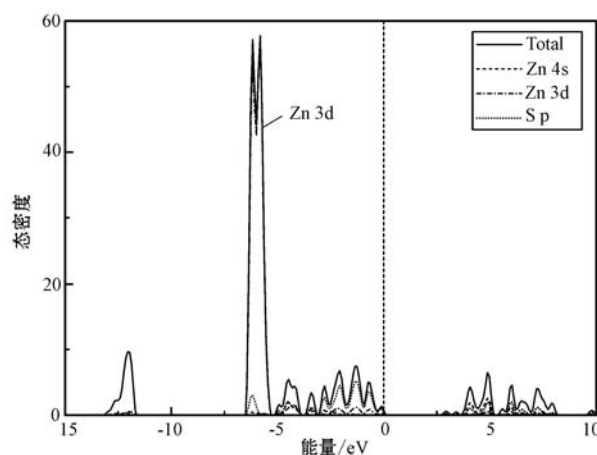


图 1 闪锌矿 ZnS 的电子态密度图

Fig. 1 Total density of states (DOS) for pure sphalerite ZnS

定存在的部分原因。闪锌矿的导带区在 2.8 eV 到 8.4 eV 之间,主要由 Zn 的 4s 态电子组成。

理论计算所得的禁带宽度为 2.85 eV,低于实验值 3.60 eV(Geng *et al.*, 2006)。这是由于密度泛函理论对电子间交换关联作用计算的理论误差造成的。在计算时过高地估计 Zn 3d 态电子的能量,从而增大了 Zn 的 3d 态电子与 S 的 3p 态电子之间的相互作用,使得价带带宽变大,禁带带隙减小,但这并不影响对 ZnS 电子结构的理论分析(Godby *et al.*, 1986)。

截取掺 Fe 闪锌矿的电子态密度图的下价带到导带部分进行观察。从图 2 中可以看出,掺杂闪锌矿的整体禁带宽度较纯闪锌矿有所减小,为 2.58 eV。价带主要由 Zn 的 3d 态和 S 的 p 态贡献,导带由 Zn 的 4s 态贡献,Fe 的 3d 态贡献较小。根据晶体场理论,Fe 类质同像替代 Zn 后,Fe 的 3d 轨道与 S 的 p 轨道发生杂化形成配位四面体,Fe 简并的 3d 轨道能级分裂为 $E_{t_{2g}}$ 态和 E_{e_g} 态。Fe 的 3d 态电子参与成键使价带顶上移,从而减小了禁带宽度,同时两个下自旋态在闪锌矿的禁带中引入了两个杂质能带,带宽 0.59 eV 和 0.65 eV。当掺 Fe 闪锌矿在小于禁带宽度的光的激发下,两条由 Fe 杂质引入的施主能级上的电子可跃迁进入导带,提高闪锌矿可见光催化效率。

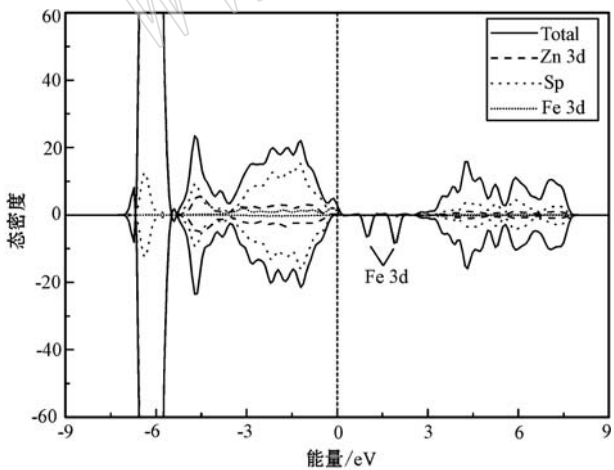


图 2 掺 Fe 闪锌矿($Zn_{31}FeS_{32}$)的电子态密度图

Fig. 2 Projected density of states for Fe-doped sphalerite ZnS ($Zn_{31}FeS_{32}$)

为了探讨掺杂浓度对闪锌矿电子结构的影响,分别计算了掺杂浓度为 3.125%、6.25%、9.375% 和 12.5% 的闪锌矿电子态密度。从图 3 中可以看出,

当掺杂浓度升高时,价带与导带和杂质能带的位置基本没有变化,但杂质峰的峰宽和峰高值明显变大,具体数值见表 1。当掺 Fe 闪锌矿受光激发时,由于较大的峰宽可以提供更多的杂质能级供电子进行占据并继续跃迁且更高的峰表明光电子跃迁到杂质能级的几率也更大,可以认为掺杂浓度提高所造成的杂质能带变化可以使占据施主能级的电子增多,从而有更多的电子进入导带成为光电子,进而提高闪锌矿的光催化效率。

截取掺 Cd 闪锌矿($Zn_{31}CdS_{32}$)的电子态密度图的下价带到导带部分进行观察。从图 4 中可以看出,掺 Cd 闪锌矿的电子态密度与纯闪锌矿并没有太多差别,在禁带中没有出现杂质能带,但在 -7.48 eV 处引入了 Cd 的 4d 态电子贡献的能级,使价带略微抬升,造成掺 Cd 闪锌矿的禁带宽度减小为 2.68 eV。

为了更好地模拟天然闪锌矿,进行了 Fe/Cd 共掺杂的闪锌矿电子态密度计算。从图 5 中可以看到 Fe 的 3d 态和 Cd 的 4d 态所贡献的杂质能带,掺杂后的闪锌矿禁带带隙减小为 2.49 eV。Fe 和 Cd 的掺杂都可以起到减小带隙的作用,同时 Fe 的 3d 态电子可以在禁带引入两个施主杂质能带,可使闪锌矿在小于禁带宽度的光能量的激发下,亦产生电子从施主能级到导带上的跃迁,提高闪锌矿的可见光催化效率。此结论与天然闪锌矿光催化实验中的所得到的结果相一致,经过 2 个小时的反应,天然闪锌矿对于甲基橙的光催化降解效率可以达到 98.74%,而纯闪锌矿只有 45.77%。同时,紫外可见漫反射的实验结果表明,天然闪锌矿的吸收陡边较纯闪锌矿发生红移,说明天然闪锌矿禁带宽度减小(Li *et al.*, 2008)。

表 1 不同掺杂浓度掺 Fe 闪锌矿的杂质峰峰宽和峰高
Table 1 Width and peak height of impurity bands of sphalerite ZnS with different Fe-doped amounts

Fe 的掺杂浓度/%	杂质峰峰宽/eV		杂质峰峰高	
0	0	0	0	0
3.125	0.59	0.65	7.55	9.52
6.250	0.63	0.78	13.52	14.50
9.375	0.73	0.80	18.51	20.47
12.500	0.75	0.87	23.42	26.37

3 结论

(1) 计算所得的纯闪锌矿禁带宽度为 2.85 eV,掺 Fe 后禁带宽度减小为 2.58 eV。此外,Fe 的 3d 态

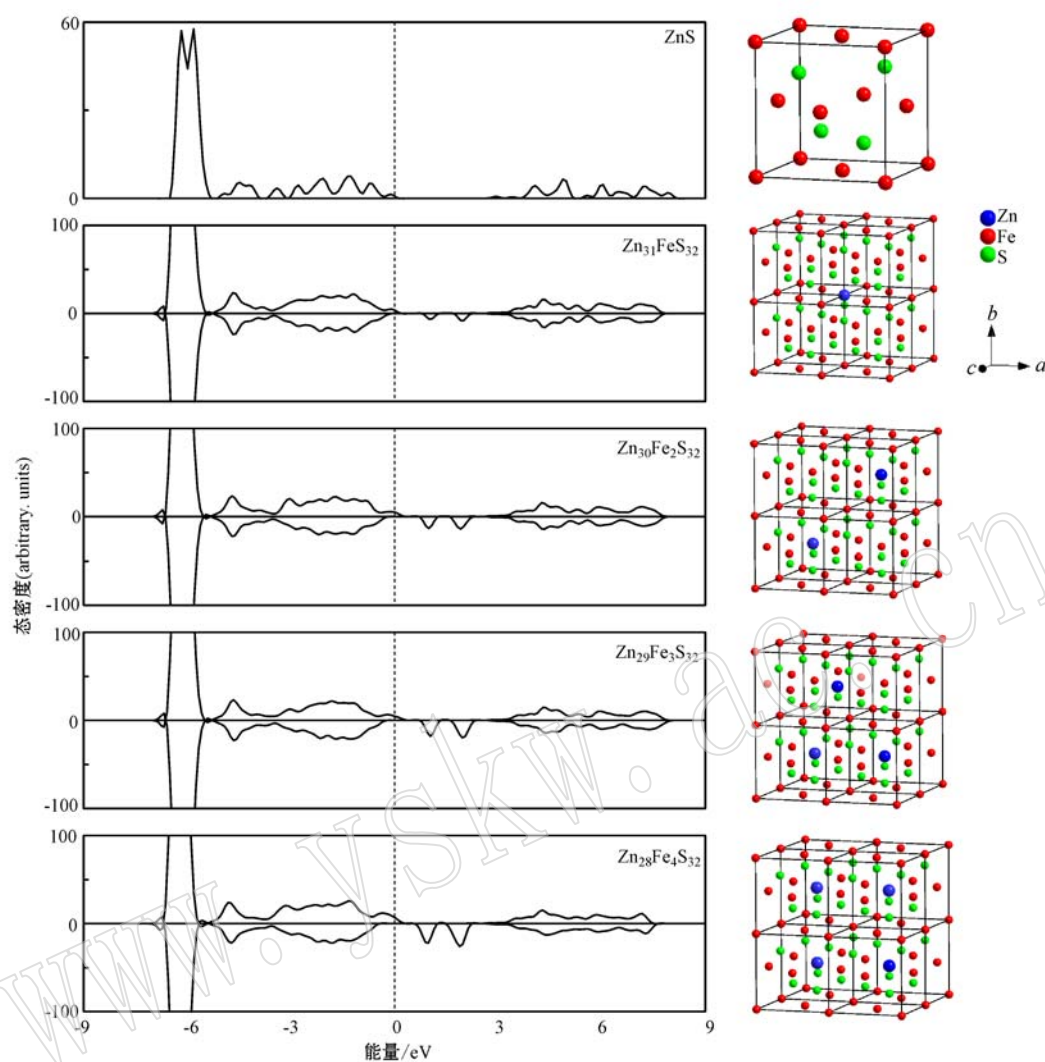
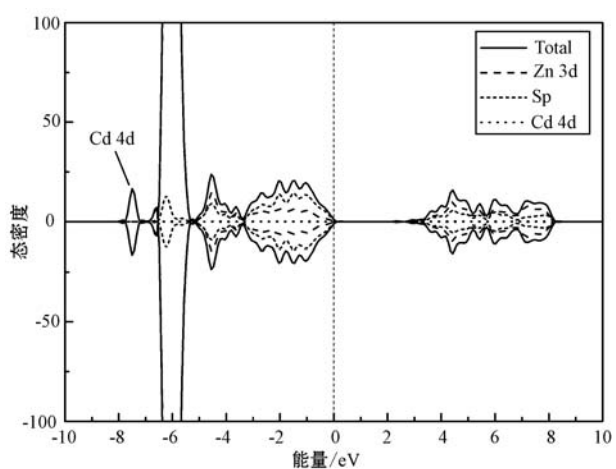
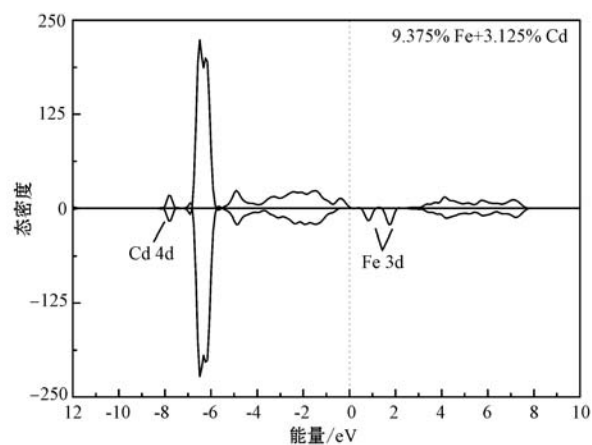


图 3 不同掺杂浓度的掺 Fe 闪锌矿电子态密度对比图

Fig. 3 Projected density of states for sphalerite ZnS with different Fe-doped amounts

图 4 掺 Cd 闪锌矿($\text{Zn}_{31}\text{CdS}_{32}$)的电子态密度图Fig. 4 Projected density of states for Cd-doped sphalerite ZnS ($\text{Zn}_{31}\text{CdS}_{32}$)图 5 Fe、Cd 共掺杂 $\text{ZnS}(\text{Zn}_{28}\text{Fe}_3\text{CdS}_{32})$ 的电子态密度图Fig. 5 Projected density of states for Fe- and Cd-codoped sphalerite ZnS ($\text{Zn}_{28}\text{Fe}_3\text{CdS}_{32}$)

轨道与 S 的 s 态轨道杂化在禁带中引入两条施主杂质能级,增强了闪锌矿的可见光催化活性。

(2) Fe 掺杂浓度增大,杂质峰的峰宽和峰高值也随之增大,使得占据杂质能级的电子增多,从而在可见光的激发下有更多的电子可从杂质能级跃迁至导带。

(3) 掺 Cd 闪锌矿的禁带宽度为 2.68 eV,在下价带处引入了 Cd 的 4d 态电子贡献的能级,造成了价带的抬升。

(4) Fe/Cd 共掺杂的闪锌矿禁带宽度为 2.49 eV, Fe 和 Cd 均可以使闪锌矿的禁带宽度减小,且两条施主杂质能级的引入提高了可见光激发下导带光电子的产生几率,这从理论上解释了天然闪锌矿可见光催化活性较合成闪锌矿高的原因。

References

- Hu J S, Ren L L, Guo Y G, *et al.* 2005. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 1 269~1 273.
- Geng B Y, Liu X W, Du Q B, *et al.* 2006. Structure and optical properties of periodically twinned ZnS nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 88(16): 1 631 041~1 631 043.
- Godby R W, Schlüter M and Sham L J. 1986. Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron[J]. *Physical Review Letters*, 56(22): 2 415~2 418.
- Kresse G and Furthmüller J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 54(16): 11 169~11 186.
- Li Dien and Peng Mingsheng. 1989. Typomorphic characteristics, formation conditions, and electron structure of ZnS[J]. *Mineral Deposits*, 8(3): 75~82(in Chinese).
- Li Jianhua, Zeng Xianghua, Ji Zhenghua, *et al.* 2011. Electronic structure and optical properties of Ag-doping and Zn vacancy impurities in ZnS[J]. *Acta Physical Sinica*, 60(5): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Li Shengzhi, Liu Jinchao, Yang Xiangdong, *et al.* 2011. First-principles study of Al, N codoped p-type ZnS[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 60(5): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Li Yan. 2008. Visible light-driven photocatalysis of natural sphalerite and the producing mechanisms[D]. Doctoral Thesis of Peking University(in Chinese).
- Li Yan, Lu Anhuai and Wang Changqiu. 2007. Visible light-induced photoreductive activity of natural Fe-bearing Sphalerite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 481~486(in Chinese with English abstract).
- Li Y, Lu A H, Wang C Q, *et al.* 2008. Characterization of natural sphalerite as a novel visiblelight-driven photocatalyst[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92: 953~959.
- Wu Jing, Li Yan, Wu Xiang, *et al.* 2012. The electronic structures of natural Sphalerite ZnS from first principles calculations[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, S1: 56~57(in Chinese).
- Xie H Q, Zeng Y, Huang W Q, *et al.* 2010. First-principles study on electronic and optical properties of La-doped ZnS[J]. *International Journal of the Physical Sciences*, 5(17): 2 672~2 678.

附中文参考文献

- 李迪恩, 彭明生. 1989. 闪锌矿的标型特征、形成条件与电子结构[J]. *矿床地质*, 8(3): 75~82.
- 李建华, 曾祥华, 季正华, 等. 2011. ZnS 掺 Ag 与 Zn 空位缺陷的电子结构和光学性质[J]. *物理学报*, 60(5): 1~6.
- 李胜旨, 刘锦超, 杨向东, 等. 2011. 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*, 25(6): 519~525.
- 李艳. 2008. 天然闪锌矿可见光催化作用及其形成机制研究[D]. 北京大学.
- 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2007. 天然含铁闪锌矿的可见光催化还原活性研究[J]. *岩石矿物学*, 26(6): 481~486.
- 吴婧, 李艳, 巫翔, 等. 2012. 天然可见光催化剂闪锌矿半导体电子结构的第一性原理计算[J]. *矿物学报*, S1: 56~57.