

Cu 掺杂及缺陷共存对 ZnO 光催化影响的理论研究

张海峰¹, 赵晋忠¹, 伊思静¹, 卢士香²

(1. 山西农业大学 基础部, 太谷 030801; 2. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘 要: 采用密度泛函理论研究了 Cu 掺杂及缺陷共存对 ZnO 光催化性能的影响. 计算时考虑了富 O 和贫 O 两种掺杂条件. 研究表明富 O 条件有利于 Cu 的掺杂, 贫 O 条件则产生抑制作用. 当 Cu 掺杂浓度较低时, 不论在何种掺杂条件下, Cu 的主要掺杂方式均为 Cu_{Zn} 型. 当 Cu 掺杂浓度较高时, 富 O 条件下以 Cu_{Zn} - Cu_{Zn} 型掺杂方式为主, 贫 O 条件下 Cu_{Zn} - Cu_{Zn} 和 Cu_{Zn} - Cu_i 这两种掺杂方式都有可能出现. 富 O 条件下 Cu 掺杂会促进 V_{Zn} 和 O_i 缺陷的产生, 且引入的 V_{Zn} 和 O_i 缺陷趋向于距离 Cu 原子最近. Cu 掺杂可有效降低 ZnO 的带隙宽度, 且随着掺杂浓度的增加, 相应模型的带隙宽度会继续降低. V_{Zn}、O_i 和 V_O 缺陷共存使相应模型的带隙宽度有所增加. Cu 掺杂及 V_{Zn}、O_i、V_O 缺陷共存使模型对可见光发生响应, 扩展了模型对太阳光的吸收范围. 对于 Cu 掺杂模型, 富 O 条件下 Cu_{Zn} - Cu_{Zn} 是有利的光催化模型. 对于缺陷共存模型, 富 O 条件下 Cu_{Zn} - Cu_{Zn} - V_{Zn} 是有利的光催化模型, 其次是 Cu_{Zn} - V_{Zn} 和 Cu_{Zn} - O_i, 贫 O 条件下 Cu_{Zn} - V_O 是有利的光催化模型.

关键词: ZnO; Cu 掺杂; 缺陷共存; 密度泛函理论; 光催化

中图分类号: O474 **文献标志码:** A **DOI:** 10.19855/j.1000-0364.2025.021004

Theoretical study on the effects of Cu doping and defect coexistence to ZnO photocatalysis

ZHANG Hai-Feng¹, ZHAO Jin-Zhong¹, YI Si-Jing¹, LU Shi-Xiang²

(1. Department of Basic, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The effects of Cu doping and defect coexistence on the photocatalytic properties of ZnO are studied by density functional theory. Both O - rich and O - poor doping conditions are considered. The results show that O - rich condition is beneficial to Cu doping, while O - poor condition has an inhibitory effect. When Cu doping concentration is lower, the main doping mode is Cu_{Zn} under the two conditions. When the concentration is higher, Cu_{Zn} - Cu_{Zn} is main doping mode under O - rich condition, and both Cu_{Zn} - Cu_{Zn} and Cu_{Zn} - Cu_i may appear under O - poor condition. Under O - rich condition, Cu doping can promote the generation of V_{Zn} and O_i defects, these defects tend to be closest to Cu atoms. Cu doping effectively reduces the band gap of ZnO, and with the increase of doping concentration, the band gap will continue to decrease. The coexistence of V_{Zn}, V_O and O_i defects increases the band gap of the models. Cu doping and the coexistence of V_{Zn}, V_O, O_i defects make the models respond to visible light, which expands the absorption range of ZnO to sunlight. For Cu doping models, Cu_{Zn} - Cu_{Zn} is a favorable photocatalytic model under O - rich conditions. For defect coexistence models, Cu_{Zn} - Cu_{Zn} - V_{Zn} is a favorable photocatalytic model under O - rich condition, and then followed by Cu_{Zn} - V_{Zn} and Cu_{Zn} - O_i. Cu_{Zn} - V_O is a favorable photocatalytic model under O - poor conditions.

Key words: ZnO; Cu doping; Defect coexistence; Density functional theory; Photocatalysis

收稿日期: 2023-07-17
基金项目: 山西农业大学科技创新基金(2015YJ07); 山西省高校科技创新基金(2020L0170); 国家自然科学基金(22002077)
作者简介: 张海峰(1986—), 女, 山西朔州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为半导体功能材料. E-mail: hfzhang318@126.com

1 引言

光催化降解是一种高效且价格低廉有机废水修复技术。ZnO 带隙宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 同时具有无毒、环境友好、成本低、性质稳定、光活性高等特点, 被认为是一种潜在的光催化剂^[1, 2]。当 ZnO 被能量大于或等于带隙宽度的光照射时, 价带中的电子(e^-)被激发到导带, 在价带上留下空穴(h^+), 形成电子-空穴对($e^- - h^+$)。电子-空穴对和 ZnO 表面吸附的 H_2O 、 OH^- 、 O_2 等物质作用生成具有强氧化作用的 $\cdot HO$ 、 $O_2 \cdot$ 、 H_2O_2 等, 进而将废水中的有机物质降解为无毒无机小分子, 达到净化污水的目的^[2-4]。ZnO 作光催化剂时, 有两类缺陷严重影响了 ZnO 的降解效率及工业应用。其一为 ZnO 对太阳光的利用率低。到达地球表面的太阳光中约 5% 为紫外光, 约 52% 为可见光^[5]。ZnO 大的带隙宽度使其不能吸收大量存在的可见光, 只有在紫外光下才能激发光催化性质。其二为 ZnO 表面生成的电子-空穴对复合率高。大部分的电子-空穴对在生成后很快就发生了淬灭, 影响了自由基和氧化剂的生成。

研究表明掺杂可以调控 ZnO 的电子、光学和磁学等性质, 以适用于不同领域的应用。如通过掺杂可降低 ZnO 光生电子-空穴对的复合率, 扩展对太阳光的吸收范围, 提高 ZnO 的光催化效率。在众多掺杂剂中, Cu 因其低毒性、含量丰富、具有与 Zn 相似的电子结构和离子半径(Cu^{2+} 为 0.73 Å, Zn^{2+} 为 0.74 Å)等特点备受青睐^[6]。Jellal 等^[7]采用连续离子层吸附法制备了 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜, 研究发现 Cu 掺杂使 ZnO 吸收边向长波方向移动, 改善了光生电荷的分离, 当 Cu/Zn 摩尔比为 8% 时, 对橙黄 G 染料的降解率是纯 ZnO 的 150 倍。Ponnambalam 等^[8]采用溶胶-凝胶法制备了 Cu 掺杂的 ZnO 纳米材料, 研究发现样品带隙能降低, 性质稳定可重复使用, 其对罗丹明 6G 的降解效率为 92%, 而纯 ZnO 的仅为 77%。Ridwan 等^[9]采用水热法合成了 Cu 掺杂的 ZnO 纳米棒, 研究发现 Cu 掺杂增加了 ZnO 对可见光的吸收, 减小了样品的带隙, 4 mol% Cu 掺杂的 ZnO 纳米棒对亚甲基蓝(MB)还原率最高可达 97%。Lemecho 等^[10]采用绿色共沉淀法制备了 Cu 掺杂的 ZnO, 研究发现当 Cu/Zn 摩尔比为 3% 时, 光催化效率可达 89%, 而相同条件下 ZnO 的光催化效率为 60%。Arunpandian 等^[11]采用热扩

散法合成了不同浓度(重量(wt)%) Cu^{2+} 掺杂的 ZnO, 研究发现 18 wt% Cu^{2+} 掺杂的 ZnO 在可见光下对染料苋菜花(AM)表现出优异的光催化性能, 降解效率约为 97%, 样品的蓝绿光发射表明 Cu 掺杂可能引入了 V_O 和 V_{Zn} 等缺陷。Karthik 等^[12]以植物叶提取物制备了 Cu 掺杂的 ZnO, 研究发现 3 mol % Cu 掺杂的 ZnO 对亚甲基蓝(MB)和靛蓝(IC)表现出优异的光催化活性, 而 5 mol % Cu 掺杂的 ZnO 对罗丹明 B(RhB)表现出优异的光催化活性, XPS 分析显示材料中有 V_{Zn} 和 V_O 的存在。Nouasria 等^[13]通过电化学法合成了 Cu^+ 和 Cu^{2+} 掺杂的 ZnO 纳米棒, 结果显示 Cu^+ 和 Cu^{2+} 均降低了 ZnO 的带隙, 光吸收红移至可见光区, 提高了光生电子-空穴对的分离, 其中 1 mol % Cu^+ 的样品更适合于可见光光催化应用。Alatawi 等^[14]采用水热法合成了 Cu 掺杂的 ZnO, 研究表明 Cu 以 Cu^{2+} 的形式存在, Cu 掺杂后样品表面缺陷(V_{Zn} 和 V_O)减少, Cu 掺杂量为 1 mol % 时对甲基橙表现出最高的光催化活性。Cu 掺杂 ZnO 材料的光催化性能取决于多方面的因素, 如制备方法、掺杂浓度、污染物选择、光照强度、被降解溶液的酸碱度、催化剂和污染物的相对浓度等。Cu 掺杂对 ZnO 光催化性能影响的实验研究较为丰富, 但是相关理论研究比较滞后。目前 Cu 掺杂 ZnO 的理论研究主要集中在 p 型掺杂、稀磁半导体、传感器以及 Cu-ZnO 界面应用等方面^[15-19]。理论计算和实验研究相辅相成, 因此有必要从理论角度系统的研究 Cu 掺杂是如何影响 ZnO 的电子结构和光学性质, 以及那种 Cu 掺杂模式更有利于 ZnO 的光催化应用等。

实验证实制备好的 ZnO 中有各种本征缺陷的存在, 如 V_O 、 V_{Zn} 、 O_i 和 Zn_i 等, Cu 掺杂在不同制备条件下可能会促进或抑制这些缺陷的产生^[14, 20]。在实验合成中控制缺陷的产生是具有挑战性的, 因此并不能从实验角度系统地研究 Cu 掺杂是否会引入更多的缺陷, 以及缺陷共存对 ZnO 性质的影响, 而理论计算刚好能解决这一问题。综上所述, 本文将运用密度泛函理论(DFT)研究 Cu 掺杂及 V_O 、 V_{Zn} 、 O_i 、 Zn_i 缺陷共存模型的稳定性以及光电性质的变化, 并与 ZnO 的光催化性能建立联系, 以挑选出更佳的光催化模型, 为 Cu 掺杂 ZnO 在光催化领域应用提供一定的参考。

2 计算方法与模型

为了研究 Cu 掺杂浓度、掺杂位置及缺陷共

存对 ZnO 光电性质的影响, 我们构建了六方纤锌矿 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞作为掺杂基底, 共设计了 6 类 49 个模型, 如图 1 所示. 第一类为空位缺陷模型, 如 O 空位 (V_{O11} , V_{O8}) 和 Zn 空位 (V_{Zn16} , V_{Zn11}). 第二类为间隙缺陷模型, 选用 Zn 原子构成的八面体中心作为间隙缺陷位置, 如 $O_{(1i, 2i, 3i)}$ 和 $Zn_{(1i, 2i, 3i)}$. 第三类为 Cu 取代掺杂模型, 如 Cu 一取代 (Cu_{Zn11} , Cu_{Zn4})、Cu 近取代 ($Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8}$, $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn11}$) 和 Cu 远取代 ($Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16}$, $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn13}$). 第四类为 Cu 间隙模型, 如 $Cu_{(1i, 2i, 3i)}$. 第五类是在 Cu_{Zn11} 、 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16}$ 的基础上构建的 V_{Zn} 和 V_O 缺陷共存模型, 如 $Cu_{Zn11} - V_{Zn(15, 16, 7)}$ 、 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{Zn(6, 11, 16)}$ 、 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{Zn(12, 7, 11)}$ 、 $Cu_{Zn11} - V_{O(8, 11, 15, 7)}$ 、 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{O(3, 1, 8, 16)}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{O(11, 4, 7, 8)}$. 第六类为 Cu_{Zn11} 与 O、Zn、Cu 间隙原子的组合, 如 $Cu_{Zn11} - O_{(1i, 2i, 3i)}$ 、 $Cu_{Zn11} - Zn_{(1i, 2i, 3i)}$ 和 $Cu_{Zn11} - Cu_{(1i, 2i, 3i)}$. 上述模型下脚标的数字为取代或缺陷的位置编号.

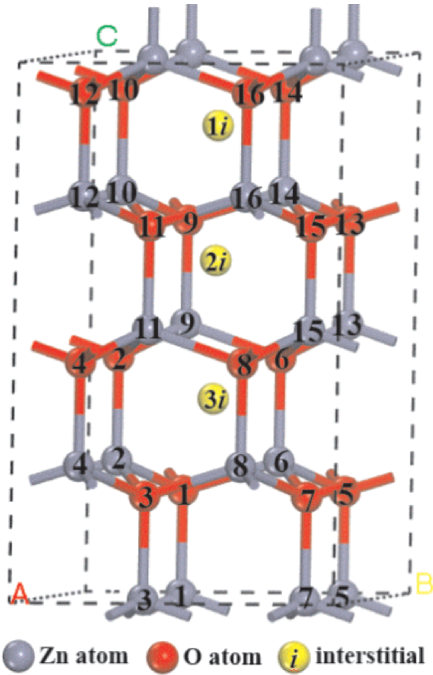


图 1 Cu 掺杂 ZnO $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of $2 \times 2 \times 2$ supercell in Cu doped ZnO

采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包对上述模型进行结构优化及性质计算. 具体参数设置如下: 选用 GGA-PBE 作为交换关联泛函, 选用 PAW 描述电子波函数, 经收敛测试, 平面波截断能设定为 400 eV, 布里渊区 k 点用 $4 \times 4 \times$

4 方式取样, 收敛精度为 1×10^{-5} eV/原子, O、Zn 和 Cu 原子的价电子组态分别设定为 $O\ 2s2p$ 、 $Zn\ 3d4s$ 和 $Cu\ 3d4s$ ^[5, 21, 22].

3 结果与讨论

3.1 形成能

形成能常用来衡量掺杂体系的稳定性, 理论上数值越小掺杂越易进行, 反之不易进行. 形成能计算公式如下^[23]:

$$E_{f(D)} = E_{tot(D)} - E_{tot(ZnO)} - \Delta n_O \mu_O - \Delta n_{Zn} \mu_{Zn} - \Delta n_{Cu} \mu_{Cu} \tag{1}$$

式中 $E_{f(D)}$ 为模型的形成能; $E_{tot(D)}$ 为模型的总能; $E_{tot(ZnO)}$ 为纯 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞的总能; Δn_O 、 Δn_{Zn} 、 Δn_{Cu} 是与 ZnO 相比, 模型中变化了的 O、Zn、Cu 原子的数目, 增加时 Δn 为正值, 减少时 Δn 为负值; μ_O 、 μ_{Zn} 、 μ_{Cu} 分别是 O、Zn、Cu 的原子化学势. 在计算 μ 时考虑了富 O 和贫 O 两种条件. 富 O 条件下 μ_O 为 $1/2$ 的 O_2 总能, $\mu_{Zn} = \mu_{ZnO} - 1/2\mu_{O_2}$, 贫 O 条件下 $\mu_{Zn(金属)}$ 为 Zn 金属总能, $\mu_O = \mu_{ZnO} - \mu_{Zn(金属)}$. Cu 的储能基质为 Cu_2O , 富 O 和贫 O 条件下的 μ_{Cu} 可通过 $2\mu_{Cu} + \mu_O = \mu_{Cu_2O}$ 计算得出^[24, 25]. 表 1 为上述模型的形成能计算值.

ZnO 在实验合成中常伴随有本征缺陷的出现, 如 V_{Zn} 、 V_O 、 Zn_i 、 O_i 等. 计算结果显示, 富 O 条件下 V_{Zn16} 和 V_{Zn11} 的形成能分别为 1.93 eV 和 1.98 eV, V_{O11} 和 V_{O4} 的形成能分别为 4.10 eV 和 4.11 eV, $Zn_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能均为 7.83 eV, $O_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能为 2.88 eV. 贫 O 条件下 V_{Zn16} 和 V_{Zn11} 的形成能分别为 6.41 eV 和 6.47 eV, V_{O11} 和 V_{O4} 的形成能分别为 -0.39 eV 和 -0.37 eV, $Zn_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能均为 3.34 eV, $O_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能均为 7.37 eV. 上述数据表明, ZnO 本征缺陷在富 O 条件以 V_{Zn} 为主, 贫 O 条件下以 V_O 为主.

对于 Cu 掺杂模型, 富 O 条件下, Cu_{Zn11} 和 Cu_{Zn4} 的形成能均为 0.18 eV, 近取代 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn11}$ 的形成能分别为 -0.18 eV 和 -0.05 eV, 远取代 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn12}$ 的形成能分别为 0.16 eV 和 0.13 eV. 贫 O 条件下, Cu_{Zn11} 和 Cu_{Zn4} 的形成能均为 2.42 eV, 近取代 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn11}$ 的形成能分别为 4.31 eV 和 4.43 eV, 远取代 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn12}$ 的形成能分别为 4.64 eV 和 4.62 eV. 上述数据表明, 富 O 条件有利于 Cu 的掺杂, 掺杂浓度越

表 1 Cu 掺杂及缺陷共存模型的形成能(单位: eV)

Table 1 Formation energies of Cu doping and defect coexistence models (unit: eV)

Model	O – rich	O – poor	Model	O – rich	O – poor	Model	O – rich	O – poor
ZnO	—	—	V_{Zn16}	1. 93	6. 41	V_{O11}	4. 10	– 0. 39
—	—	—	V_{Zn11}	1. 98	6. 47	V_{O4}	4. 11	– 0. 37
Cu_{Zn11}	0. 18	2. 42	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8}$	– 0. 18	4. 31	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16}$	0. 16	4. 64
Cu_{Zn4}	0. 18	2. 42	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn11}$	– 0. 05	4. 43	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn13}$	0. 13	4. 62
$Cu_{Zn11} - V_{Zn15}$	1. 35	8. 08	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{Zn6}$	0. 62	9. 59	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{Zn12}$	1. 21	10. 18
$Cu_{Zn11} - V_{Zn16}$	1. 51	8. 24	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{Zn11}$	0. 99	9. 97	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{Zn7}$	1. 25	10. 22
$Cu_{Zn11} - V_{Zn7}$	1. 81	8. 54	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{Zn16}$	1. 30	10. 28	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{Zn11}$	1. 26	10. 23
$Cu_{Zn11} - V_{O8}$	3. 62	1. 38	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{O3}$	2. 64	2. 64	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{O11}$	3. 40	3. 40
$Cu_{Zn11} - V_{O11}$	4. 24	1. 99	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{O1}$	3. 34	3. 34	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{O4}$	3. 43	3. 43
$Cu_{Zn11} - V_{O15}$	4. 24	1. 99	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{O8}$	3. 35	3. 35	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{O7}$	4. 22	4. 22
$Cu_{Zn11} - V_{O7}$	4. 25	2. 00	$Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{O16}$	3. 92	3. 92	$Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{O8}$	4. 22	4. 22
Zn_{1i}	7. 83	3. 34	O_{1i}	2. 88	7. 37	Cu_{1i}	5. 31	3. 06
Zn_{2i}	7. 83	3. 34	O_{2i}	2. 88	7. 37	Cu_{2i}	5. 32	3. 08
Zn_{3i}	7. 83	3. 34	O_{3i}	2. 88	7. 37	Cu_{3i}	5. 31	3. 06
$Cu_{Zn11} - Zn_{1i}$	7. 04	4. 79	$Cu_{Zn11} - O_{1i}$	2. 71	9. 44	$Cu_{Zn11} - Cu_{1i}$	4. 12	4. 12
$Cu_{Zn11} - Zn_{2i}$	6. 64	4. 40	$Cu_{Zn11} - O_{2i}$	2. 55	9. 28	$Cu_{Zn11} - Cu_{2i}$	4. 00	4. 00
$Cu_{Zn11} - Zn_{3i}$	6. 67	4. 43	$Cu_{Zn11} - O_{3i}$	2. 57	9. 30	$Cu_{Zn11} - Cu_{3i}$	4. 02	4. 02

大模型形成能越低, 且 Cu 掺杂时有聚集的趋势, 近取代比远取代更易发生. 贫 O 条件会抑制 Cu 的掺杂, 掺杂浓度越大, 抑制作用越明显. 富 O 条件下, $Cu_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能分别为 5. 31 eV, 5. 32 eV 和 5. 31 eV, $Cu_{Zn11} - Cu_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能分别为 4. 12 eV, 4. 00 eV 和 4. 02 eV. 贫 O 条件下, $Cu_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能分别为 3. 07 eV, 3. 08 eV 和 3. 06 eV, $Cu_{Zn11} - Cu_{(1i, 2i, 3i)}$ 的形成能分别为 4. 12 eV, 4. 00 eV 和 4. 02 eV. 上述数据表明, 当 Cu 掺杂浓度较低时, 不论在富 O 还是贫 O 条件下, Cu 都优先以取代 Zn 的方式进行掺杂, 几乎不会发生 Cu 间隙. 当 Cu 掺杂浓度较高时, 富 O 条件下以 Cu 近取代掺杂为主, 贫 O 条件下可能会出现 Cu 取代和间隙的混合掺杂.

对于 V_{Zn} 缺陷共存模型, 富 O 条件下, $Cu_{Zn11} - V_{Zn(15, 16, 7)}$ 的形成能分别为 1. 35 eV、1. 51 eV 和 1. 81 eV, $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{Zn(6, 11, 16)}$ 的形成能分别为 0. 62 eV、0. 99 eV 和 1. 30 eV, $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{Zn(12, 7, 11)}$ 的形成能分别为 1. 21 eV、1. 25 eV 和 1. 26 eV. 上述数值均高于相应 Cu_{Zn} 、 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16}$ 的形成能, 但都低于 V_{Zn16} 的形成能. 数据表明富 O 条件下 Cu 掺杂促

进了 V_{Zn} 的产生, 但 V_{Zn} 缺陷共存模型出现的几率低于相应的 Cu 掺杂模型. 贫 O 条件下, $Cu_{Zn11} - V_{Zn(15, 16, 7)}$ 、 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{Zn(6, 11, 16)}$ 、 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{Zn(12, 7, 11)}$ 的形成能介于 8. 08 ~ 10. 28 eV 之间, 在实验合成中较难出现. $Cu_{Zn11} - V_{Zn15}$ 、 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{Zn6}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{Zn12}$ 的形成能在同类模型中是最低的, 表明 Cu 掺杂在引入 V_{Zn} 时趋向于靠近 Cu 原子.

对于 V_O 缺陷共存模型, 富 O 条件下 $Cu_{Zn11} - V_{O(8, 11, 15, 7)}$ 的形成能分别为 3. 62 eV、4. 24 eV、4. 24 eV 和 4. 25 eV, $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{O(3, 1, 8, 16)}$ 的形成能分别为 2. 64 eV、3. 34 eV、3. 35 eV 和 3. 92 eV, $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{O(11, 4, 7, 8)}$ 的形成能分别为 3. 40 eV、3. 43 eV、4. 22 eV 和 4. 22 eV. 上述数据与 V_{O11} 的形成能相比没有特定的规律, 但远高于相应 Cu_{Zn11} 、 $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8}$ 和 $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16}$ 的形成能. 由此可知, 在富 O 条件下 Cu 掺杂较难引入 V_O . 贫 O 条件下 $Cu_{Zn11} - V_{O(8, 11, 15, 7)}$ 的形成能分别为 1. 38 eV、1. 99 eV、1. 99 eV 和 2. 00 eV, $Cu_{Zn2} - Cu_{Zn8} - V_{O(3, 1, 8, 16)}$ 的形成能分别为 2. 64 eV、3. 34 eV、3. 35 eV 和 3. 92 eV, $Cu_{Zn4} - Cu_{Zn16} - V_{O(11, 4, 7, 8)}$ 的形成能分别为 3. 40 eV、3. 43 eV、

4.22 eV 和 4.22 eV. 上述数据均高于 V_o 的形成能, 但低于相应 Cu 掺杂模型的形成能. 这说明在贫 O 条件下优先出现的模型为 V_o , V_o 在一定程度上会降低 Cu 掺杂的难度.

对于 Zn_i 和 O_i 缺陷共存模型, 富 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn11}} - \text{Zn}_{(\text{1i}, \text{2i}, \text{3i})}$ 的形成能分别为 7.04 eV, 6.64 eV 和 6.67 eV, $\text{Cu}_{\text{Zn11}} - \text{O}_{(\text{1i}, \text{2i}, \text{3i})}$ 的形成能分别为 2.71 eV, 2.55 eV 和 2.57 eV. 贫 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn11}} - \text{Zn}_{(\text{1i}, \text{2i}, \text{3i})}$ 的形成能分别为 4.79 eV, 4.40 eV 和 4.43 eV, $\text{Cu}_{\text{Zn11}} - \text{O}_{(\text{1i}, \text{2i}, \text{3i})}$ 的形成能分别为 9.44 eV, 9.28 eV 和 9.30 eV. 上述数据表明, 不论在富 O 还是贫 O 条件下, 上述模型的形成能都明显高于 Cu_{Zn} , 即 Cu 掺杂较难引入 Zn_i 或 O_i 间隙缺陷.

3.2 电子性质

为了研究 Cu 掺杂及缺陷共存对 ZnO 光电性质的影响, 结合形成能分析, 在纯 ZnO、 Cu_{Zn} 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_{\text{i}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 类模型中各挑选一个形成能最低的模型, 进行能带结构、态密度和光吸收曲线的计算. 上述 8 个模型的能带结构如图 2 所示. 纯 ZnO 的带隙宽度为 0.76 eV, 为直接带隙半导体, 在 G 点处高度对称. Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 为直接带隙半导体, 其带隙宽度分别为 0.34 eV 和 0.20 eV. 数据表明 Cu 掺杂能有效降低 ZnO 的带隙宽度, 随着掺杂浓度的增加, 相

应模型的带隙宽度会继续下降。我们的理论计算结果与 Ponnambalam 等^[8]和 Ridwan 等^[9]的实验结果是一致的。Cu 比 Zn 少一个核外电子, Cu 掺杂使 Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的导带底端明显下移, 价带顶端穿过费米能级, 表现出 p 型导电行为。 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 为直接带隙半导体。与 Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 相比, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 的价带顶端和导带底端都向上移动, 导致模型带隙宽度分别增加为 0.92 eV 和 0.75 eV。数据表明 V_{Zn} 缺陷共存会增加 Cu 掺杂模型的带隙宽度。 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 的带隙宽度相对 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 低一些, 情况类似于 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 和 Cu_{Zn} 带隙的变化。 V_{O} 和 O_{i} 缺陷共存对 Cu 掺杂模型电子结构有显著的影响。 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_{\text{i}}$ 模型的价带顶端上方出现明显的杂质能级, 价带顶端和导带底端不再高度对称, 表现为非直接带隙半导体, 其带隙宽度分别为 0.69 eV、0.66 eV 和 0.48 eV。 V_{O} 和 O_{i} 增加了相应模型的带隙宽度, 但是增幅没有 V_{Zn} 显著。 Cu 掺杂降低了 ZnO 的带隙宽度, 在相同光照条件下会产生更多的电子-空穴对, 可提高 ZnO 的光催化性能。 V_{Zn} 、 V_{O} 和 O_{i} 缺陷共存增加了 Cu 掺杂模型的带隙宽度, 意味着只有在更强的光照条件下才能使模型表现出光催化性能。

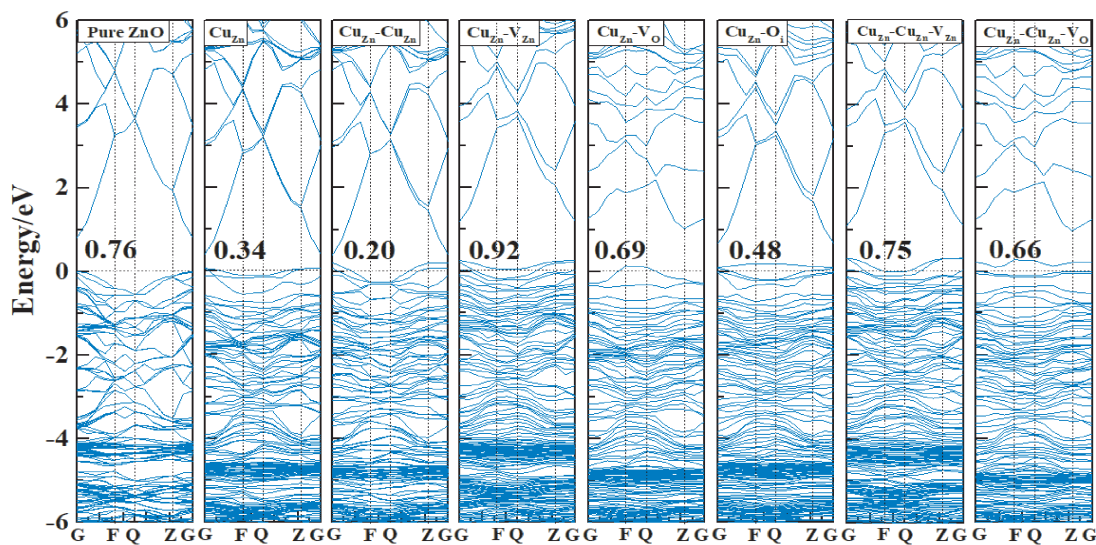


图 2 纯 ZnO 和部分模型的能带结构

Fig. 2 Band structures of pure ZnO and partial models

为了进一步研究 Cu 掺杂及缺陷共存对 ZnO 电子性质的影响, 我们计算并比较了上述 8 个模型的分波态密度 (PDOS), 如图 3 所示. 纯 ZnO

价带顶端主要由 O 2p 轨道占据, 导带底端主要由 Zn4s 轨道占据. 图 3a 为纯 ZnO、Cu_{zn} 和 Cu_{zn} - Cu_{zn} 模型的 PDOS 比较. 与纯 ZnO 的 O 2p 轨道相

比, Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的 O 2p 轨道在价带顶端形成了局域峰, 这是因为 Cu 取代 Zn 后与周围的 4 个 O 形成了 CuO_4 四面体结构, 使周围 O 原子所处环境发生变化. Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的 O 2p 轨道局域峰与 Cu 3d 轨道的 PDOS 峰型和峰位相对应, 表明 O 2p 和 Cu 3d 轨道发生部分杂化, 进而影响了模型的光电性质. Cu 掺杂使 Zn 4s 轨道在导带区明显下移, 而 O 2p - Cu 3d 部分杂化轨道使模型价带顶端上移并穿过费米能级, 且 Cu 掺杂浓度越大 O 2p - Cu 3d 杂化轨道上移越明显, 即模型的带隙宽度越窄. 图 3b 为 Cu_{Zn} 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_{\text{i}}$ 模型的 PDOS 比较. 纯 ZnO 的 Zn 4s 轨道在导带区 0.76 eV 处出现能级, 与之相比 Cu_{Zn} 的 Zn 4s 轨道在导带区下移最明显, 随后是 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_{\text{i}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$, 只有 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 的 Zn 4s 轨道在导带区发生上移. 上述 4 个模型的 O 2p - Cu 3d 杂化轨道均穿过费米能级, 其中 $\text{Cu}_{\text{Zn}} -$

V_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_{\text{i}}$ 的杂化轨道上移更明显. 图 3c 为 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 模型的 PDOS 比较. 这 3 个模型的 O 2p - Cu 3d 杂化轨道均穿过费米能级, 其中 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 的杂化轨道上移更明显. 与纯 ZnO 相比, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的 Zn 4s 轨道在导带区下移最明显, 随后是 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$, 而 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 的 Zn 4s 轨道发生了上移. 此规律类似于 Cu_{Zn} 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 模型的各轨道变化. 图 3d 为 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 模型的 PDOS 比较. $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 模型各轨道的 PDOS 峰型和峰位非常接近, 只是峰的强度略有不同, 类似的现象也表现在 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 模型上. 这说明不同种类的 V_{Zn} 和 V_{O} 缺陷共存对 Cu 掺杂模型的电子结构影响较大, 而 Cu 掺杂浓度的影响相对较小.

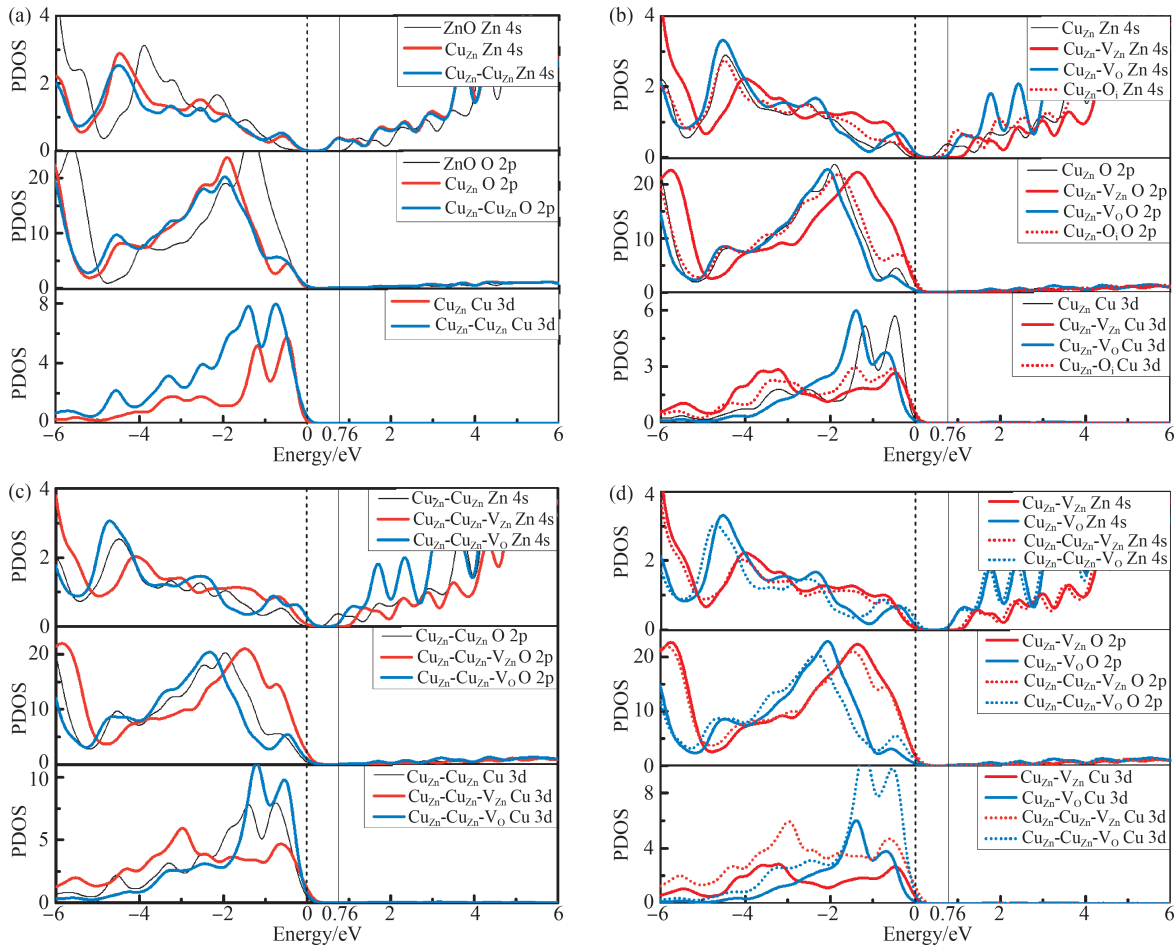


图 3 纯 ZnO 和部分模型态密度的比较
Fig. 3 Comparison of PDOS between pure ZnO and partial models

3.3 光学性质

光吸收曲线是表征物质光学性质的重要参数.

图 4 为纯 ZnO、 Cu_{Zn} 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{O}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_{\text{i}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} -$

$\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 模型光吸收曲线的比较. 可见光波长范围为 760 ~ 400 nm, 对应能量为 1.63 ~ 3.10 eV. 从图中可知, Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的吸收曲线红移至可见光区, 在 2.61 ~ 3.92 eV 的紫外 - 可见光范围内, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 表现出最高的光吸收率, 随后是 Cu_{Zn} 和纯 ZnO. 结合形成能分析可知, 富 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 是比 Cu_{Zn} 更有利的光催化模型. 对于缺陷共存模型, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_\text{i}$ 的光吸收曲线也红移至可见光区, 在 2.61 ~ 3.92 eV 的紫外 - 可见光范围内, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 表现出最高的光吸收率, 随后是 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_\text{i}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 、 Cu_{Zn} 和纯 ZnO. 结合形成能分析可知, 富 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 是比 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_\text{i}$ 更有利的光催化模型, 贫 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 是有利的光催化模型. $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 的光吸收曲线也红

移至可见光区, 在 2.61 ~ 3.62 eV 的紫外 - 可见光范围内, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 表现出最高的光吸收率, 随后是 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 和纯 ZnO. 结合形成能分析可知, 富 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 是有利的光催化模型, 在贫 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 是利于的光催化模型. 通过 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 的光吸收曲线比较可知, 在 2.61 ~ 4.40 eV 的紫外 - 可见光范围内, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 对光的吸收强度均高于 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$. 数据表明, V_{Zn} 提高了模型对低能区紫外 - 可见光的吸收. V_O 有利于模型对 O_2 的吸附, 进而可产生更多的 $\cdot\text{HO}$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 和 H_2O_2 等强氧化剂. 由此可知, Cu 掺杂及 V_{Zn} 、 V_O 缺陷共存均有利于模型光催化活性的提高.

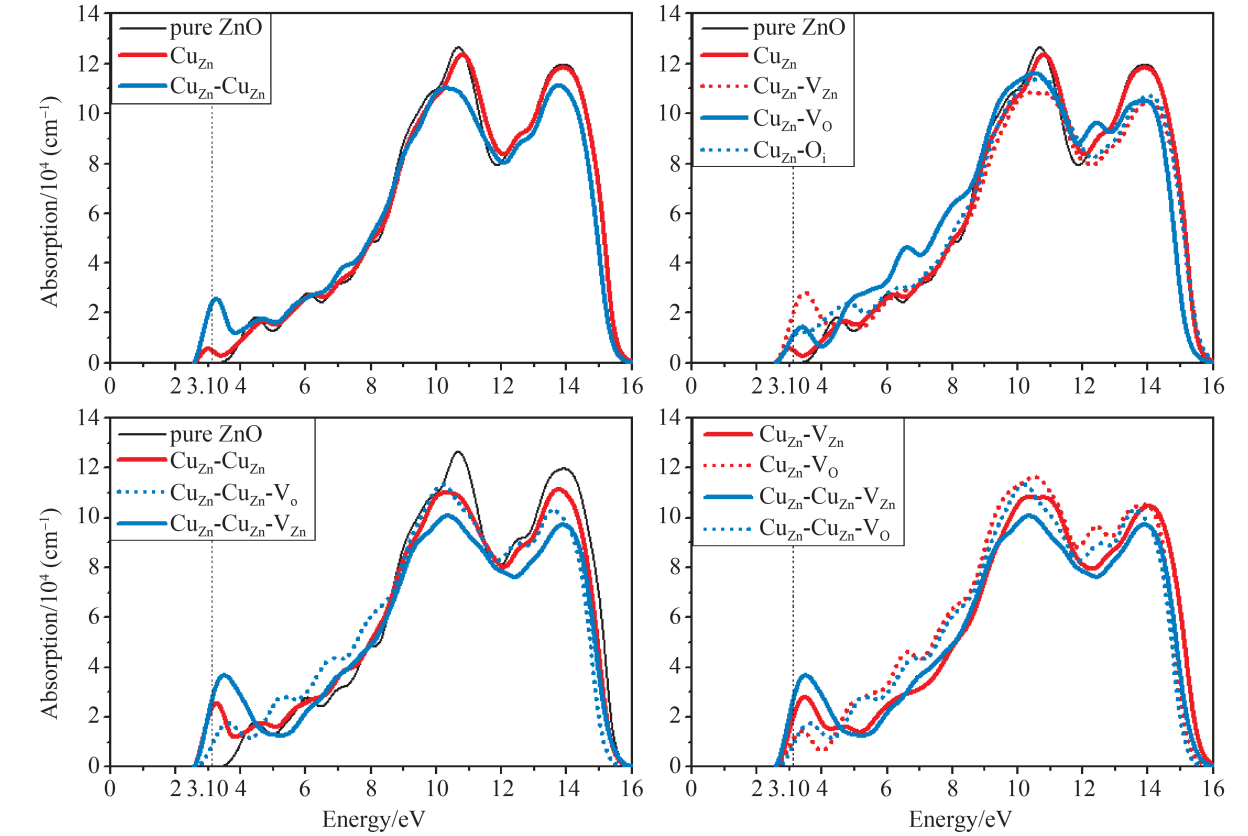


图4 纯 ZnO 和部分模型光吸收曲线的比较
Fig. 4 Comparison of optical absorption curves between pure ZnO and partial models

4 结 论

本文设计了 6 类 49 个 Cu 掺杂及缺陷共存的 ZnO 模型, 并进行了密度泛函理论计算. 富 O 条件下 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的形成能最低, Cu_{Zn} 次之, 随后是 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 、 V_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_\text{i}$. 这些模型的形成能相对较低, 即富 O 条件有利于

较高浓度的 Cu 掺杂, Cu 掺杂会促进 V_{Zn} 和 O_i 的生成. 贫 O 条件下 V_O 的形成能为负值, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 、 Cu_{Zn} 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的形成能依次增大且数值相对较大, 即贫 O 条件不利于 Cu 掺杂, V_O 会略降低 Cu 掺杂的难度. Cu_{Zn} 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 的带隙宽度显著低于纯 ZnO, 表现为直接带隙半导体. 不同类型的 V_{Zn} 、 V_O 和 O_i 缺陷共存

对 Cu 掺杂模型的电子结构影响差异较大. $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_\text{O}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{O}_\text{i}$ 表现为非直接带隙半导体, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 和 $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ 表现为直接带隙半导体, 且这几个模型的带隙宽度与 Cu 掺杂模型相比都有所增加. $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 和 Cu_{Zn} 的光吸收曲线红移至可见光区, $\text{Cu}_{\text{Zn}} - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ 对低能区紫外-可见光有更高的吸收强度, 在富 O 条件下是比 Cu_{Zn} 更有利的光催化模型. V_{Zn} 、 V_O 和 O_i 缺陷共存模型的光吸收曲线也红移至可见光区. V_{Zn} 提高了 Cu 掺杂模型对低能区紫外-可见光的吸收强度. V_O 有利于光催化剂对 O_2 的吸附, V_{Zn} 和 V_O 缺陷共存均有利于模型光催化活性的提高.

参考文献:

- [1] George N S, Kadam S A, Sreehari S, *et al.* Inquest on photocatalytic and antibacterial traits of low composition Cu doped ZnO nanoparticles [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2023, 815: 140351.
- [2] Rahman A, Tan A L, Harunsani M H, *et al.* Visible light induced antibacterial and antioxidant studies of ZnO and Cu - doped ZnO fabricated using aqueous leaf extract of Ziziphus mauritiana Lam [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 866: 159010.
- [3] Kharroubi B, Bousmaha M, Bezzerrouk M A, *et al.* Photocatalytic efficiency of undoped and Cu - doped ZnO thin films coated inside transparent glass tube as one - piece photoreactor [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 601: 154121.
- [4] Rong P, Jiang Y F, Wang Q, *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue (MB) with $\text{Cu}_1 - \text{ZnO}$ single atom catalysts on graphene - coated flexible substrates [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10: 6231.
- [5] Zhang H, Hou Q, Gu Y, *et al.* First principles study of the effect of Cu/Ag/Au single doping and point defects on the magnetic and photocatalytic properties of ZnO [J]. *Chem. Phys.*, 2023, 570: 111906.
- [6] Raju P, Deivatamil D, Martin Mark J A, *et al.* Antibacterial and catalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles: structural, optical, and morphological study [J]. *J. Iran. Chem. Soc.*, 2022, 19: 861.
- [7] Jellal I, Daoudi O, Nouneh K, *et al.* Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) synthesis of micro - structured Cu - doped ZnO thin films with enhanced photocatalytic activity [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2023, 34: 672.
- [8] Ponnambalam P, Kamalakkannan J, Jayaseelan R, *et al.* Novel synthesis of Cu - ZnO heterostructure for photoelectric, medicinal, and sun - light dye degradative applications [J]. *Inorg. Nano - Met. Chem.*, 2022, 52: 1214.
- [9] Ridwan J, Yunas J, Umar A A, *et al.* Vertically aligned Cu - doped ZnO nanorods for photocatalytic activity enhancement [J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, 17: 220813.
- [10] Lemecho B A, Sabir F K, Andoshe D M, *et al.* Biogenic synthesis of Cu - doped ZnO photocatalyst for the removal of organic dye [J]. *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2022, 2022: 8081494.
- [11] Arunpandian M, Marnadu R, Kannan R, *et al.* Fabrication of Cu/ZnO system: a dual performer as photocatalyst and luminescent material [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, 134: 109022.
- [12] Karthik K V, Raghu A V, Reddy K R, *et al.* Green synthesis of Cu - doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132081.
- [13] Nouasria F Z, Selloum D, Henni A, *et al.* Gradient doping of Cu(I) and Cu(II) in ZnO nanorod photoanode by electrochemical deposition for enhanced photocurrent generation [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47: 19743.
- [14] Alatawi N M, Ben Saad L, Soltane L, *et al.* Enhanced solar photocatalytic performance of Cu - doped nanosized ZnO [J]. *Polyhedron*, 2021, 197: 115022.
- [15] Hou Q, Sha S. First - principles study of acceptor Li/Ag/Cu doping and Zn vacancy on the magnetic mechanism of ZnO and the universality of itinerant electrons [J]. *Mater. Today Commun.*, 2021, 26: 101944.
- [16] Chen L, Xiong Z, Cui Y, *et al.* Influence of vacancy defects on the electronic structure and magnetic properties of Cu - doped ZnO monolayers: a first - principles study [J]. *Mater. Today Commun.*, 2021, 28: 102722.
- [17] Brahma S, Yeh Y W, Huang J L, *et al.* Cu - doped p - type ZnO nanostructures as unique acetone sensor at room temperature (~ 25 °C) [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 564: 150351.
- [18] Joshi B C, Chaudhri A K. Sol - gel - derived Cu - doped ZnO thin films for optoelectronic applications [J]. *ACS Omega*, 2022, 7: 21877.
- [19] Ahmoum H, Li G, Boughrara M, *et al.* Oxygen vacancy suppress room temperature ferromagnetism of p - type Cu doped ZnO: synthesis and density functional theory [J]. *Micro Nanostruct.*, 2022, 167: 207291.

[20] Singh M, Ambedkar A K, Tyagi S, *et al.* Room temperature photoluminescence and spectroscopic ellipsometry of reactive co – sputtered Cu – doped ZnO thin films [J]. *Optik*, 2022, 257: 168860.

[21] Hamzah N, Samat M H, Johari N A, *et al.* A DFT plus U study of structural, electronic and optical properties of Ag – and Cu – doped ZnO [J]. *Microelectron. Int.*, 2023, 40: 53.

[22] Ma Z, Ren F, Ming X, *et al.* Cu – doped ZnO electronic structure and optical properties studied by first – principles calculations and experiments [J]. *Mater.*, 2019, 12: 196.

[23] Li W, Hou Q, Xu Z, *et al.* Study of point defect on the stability and magneto – optical properties of ZnO: Cu by first – principles [J]. *Mol. Phys.*, 2019, 117: 1858.

[24] Yan Y, Al – Jassim M M, Wei S H, Doping of ZnO by group – IB elements [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89: 181912.

[25] Li Y, Zhao X, Fan W. Structural, electronic, and optical properties of Ag – doped ZnO nanowires: first principles study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 3552.