

文章编号: 0253-2239(2007)12-2225-4

CdS 掺 Mg 和 Ni 电子结构和光学性质的 密度泛函理论研究^{*}

熊志华 饶建平 江风益

(南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法,对闪锌矿结构 CdS 和 CdS:M ($M=Mg, Ni$)几何结构、能带结构、电子态密度和光学性质进行了系统的研究。几何结构研究对掺杂后体系晶格常量进行了优化计算,结果表明 Mg 和 Ni 原子掺入 CdS 后晶格常量均减小,晶格发生局部畸变。进一步研究了掺杂对体系电子结构的影响,能带结构和电子态密度分析表明由于 Ni 3d 电子的引入使 CdS:Ni 成为半金属铁磁半导体,而 Mg 3s 电子的引入 CdS:Mg 带隙变宽。另外,体系掺杂后,吸收系数分析表明掺杂导致吸收峰在可见光波长区域变化显著,且掺 Ni 导致吸收峰进一步向长波方向移动。

关键词: 光学材料; 电子结构; 光学性质; 密度泛函理论

中图分类号: TN304.2 文献标识码: A

Density Functional Calculations of Electronic Structure and Optical Properties on Mg and Ni-Doped CdS

Xiong Zhihua Rao Jianping Jiang Fengyi

(Education Ministry Research Center for Luminescence Materials and Devices, Nanchang University, Nanchang 330047)

Abstract: The structure, electronic properties and optical properties of zinc blende CdS and CdS: M ($M=Mg, Ni$) were studied systemically from density functional theory (DFT) based on first-principles pseudopotential calculations. It showed that the M -doped material had a smaller lattice constant, which resulted in a local lattice distortion. The band structure and density of states (DOS) were further calculated, which indicated that CdS:Ni was half metallic ferromagnetic semiconductor while CdS:Mg was semiconductor with bigger band gap due to the introduction of Ni 3d and Mg 3s. The optical property was also studied from the calculated absorption coefficients, which showed that the absorption peaks changed obviously at the visible light wavelength area for the M -doped CdS. Furthermore, the absorption ranges was extended to even higher wavelength region for the Ni-doped CdS.

Key words: optical materials; electronic structure; optical property; density functional theory

1 引 言

II-VI 族半导体材料 CdS 因具有优良的光电性能,一直受到人们的极大关注。CdS 薄膜在传感器、太阳能电池、光探测器、激光材料、光波导器件和非线性集成光学器件等领域已有较多的应用^[1,2]。目前,尽管人们对 CdS 进行了大量的实验和理论研究

工作^[3~5],但是对于其确切的电学性质、光学性质的认识,仍存在着分歧。因此,深入研究 CdS 掺杂的晶体结构、电子结构及光学性质是其压电、光电等特性不可缺少的理论基础;而且,对于 CdS 材料在高灵敏度光传感器、太阳能电池及发光二极管等的实验研究及潜在应用同样具有重要意义。

^{*} 国家 863 计划纳米专项(2003AA302160)和电子信息产业发展基金资助课题。

作者简介:熊志华(1974—),男,江西人,博士研究生,主要从事宽禁带半导体材料等方面的研究。

E-mail: matxiong@yahoo.com.cn

导师简介:江风益(1963—),男,江西人,博士生导师,教授,主要从事宽禁带半导体材料等方面的研究。

E-mail: jiangfy@ncu.edu.cn

收稿日期:2006-11-27;收到修改稿日期:2007-05-15

自从 20 世纪 60 年代密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 建立并在局域密度近似 (Local density approximation, LDA) 下导出 Kohn-Sham(KS) 方程以来, 密度泛函理论一直是凝聚态物理领域计算电子结构及其特性最有力的工具。在基于密度泛函理论的第一性原理的计算方法中赝势平面波方法, 是目前计算机模拟实验中先进的、重要的赝势能带方法之一。本文选取磁性离子 Ni 和非磁性离子 Mg 作为掺杂元素, 对 CdS 掺杂体系结构进行了优化, 并运用基于第一性原理的赝势平面波方法对几何结构、能带结构、态密度和吸收系数等进行了计算。

2 计算理论和方法

晶体结构优化和总能计算运用 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)^[6] 来实现, 赝势和交换关联势分别采用投影缀加平面波 (Projector augmented wave, PAW) 和广义梯度近似 (Generalized gradient approximation, GGA)^[7]。计算采用 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞模型, 由 64 个原子组成。计算过程中, 平面波切断能经过优化取为 550 eV, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack^[8] 形式的高对称特殊 k 点方法, 计算中使用了 7 个高对称的 k 点。对于掺杂体系, 掺杂元素取代格点 Cd 位 (0.5 0.5 0.5)。对晶胞形状和体积进行完全弛豫, 计算精度达到离子受力小于 0.1 meV/nm, 并采用自旋极化计算以考虑磁性离子的影响。这组计算参量可以保证体系的总能量收敛达到每个原子 1 meV。

3 计算结果和讨论

3.1 晶体结构

闪锌矿结构 CdS 空间群为 T_d^2 , 结构参量为 $a=b=c$ 及 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。Cd 被 M 取代后, 超原胞形状没有发生变化, 只有晶格常量和局部原子位置发生了变化。

表 1 为晶格优化晶格参量和键长。计算所得 CdS 的晶格常量理论值为 0.5826 nm, 和实验值 0.5818 nm^[9] 吻合较好。掺入过渡金属杂质 Ni 和 Mg 后, 晶格参量均变小, 而且对于磁性离子 Ni 掺杂体系晶格常量变化更为明显。晶格参量减小是由于 Ni-S 和 Mg-S 键长较 Cd-S 短, 同时这些减小的键长反过来又导致掺杂体系中的 Cd-S 键长较未掺杂 CdS 中的 Cd-S 键长更长, 如 CdS: Ni 中 Cd-S 平均键长为 0.2537 nm 而 CdS 中的为 0.2527 nm。因此, 导致杂质周围的晶格发生了局域

畸变。根据掺杂优化计算的原子坐标, 给出了 CdS: Ni 的晶体结构局部图 (图 1)。平均 Cd-S 键长要长于 Ni-S 键长 (0.2132 nm), 这说明晶格中 Ni-S 作用较强, 并导致与 Ni 近邻的 S 原子为中心的四面体结构发生畸变 (其四面体角不同于标准的 109.47°)。与 Ni 近邻的 Cd-S 键长约为 0.2539 nm, 延伸至次近邻的 Cd-S 键长则减小至 0.2535 nm, 均大于平均 Cd-S 键长 0.2527 nm。

表 1 CdS 和 CdS: Ni 的晶格常量和键长
Table 1 Lattice constant and band length of CdS,
CdS: Mg and CdS: Ni

Lattice constant /nm	CdS	CdS: Mg	CdS: Ni
Calculated value (a)	0.5826	0.58042	0.5766
Experiment value	0.5818	—	—
Cd-S average of band length	0.2527	0.25270	0.2537
M-S band length	—	0.24260	0.2132

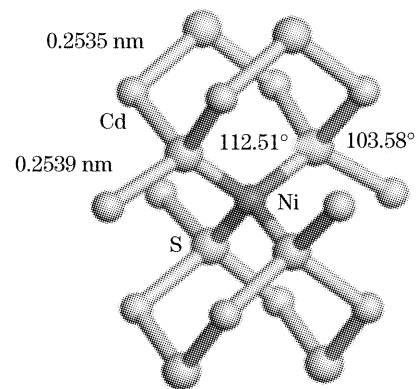


图 1 CdS: Ni 的晶体结构局部畸变图

Fig. 1 The distorted local structure of CdS: Ni

3.2 电子结构

在结构优化的基础上, 利用广义梯度近似处理交换关联泛函, 投影缀加平面波赝势处理离子实与价电子之间的相互作用, 平面波基组描述体系电子的波函数, 通过计算得到了 CdS 掺杂体系沿布里渊区高对称点方向的能带结构。

图 2 给出了 CdS、CdS: Ni 和 CdS: Mg 禁带附近自旋极化的能带结构, 图中费米能级设置为 0 点。计算得到 CdS 的带隙为 1.07 eV, 该结果和其他计算值吻合^[9] 但小于实验值 2.42 eV。计算的带隙偏小是由于密度泛函理论框架决定的。掺 Ni 和 Mg 对体系能带结构的影响完全不同, 对于 CdS: Mg, 费米能级位于带隙中间, 带隙变宽为 1.31 eV, 其原因在于即价带顶的轻微下降及导带底的较大上升。对于 CdS: Ni, 体系出现自旋极化现象。费米能级位于上自旋带隙中间, 上自旋部分带隙为 0.73 eV; 同时费米能级穿越下自旋价带, 体系为半金属铁磁半导体。

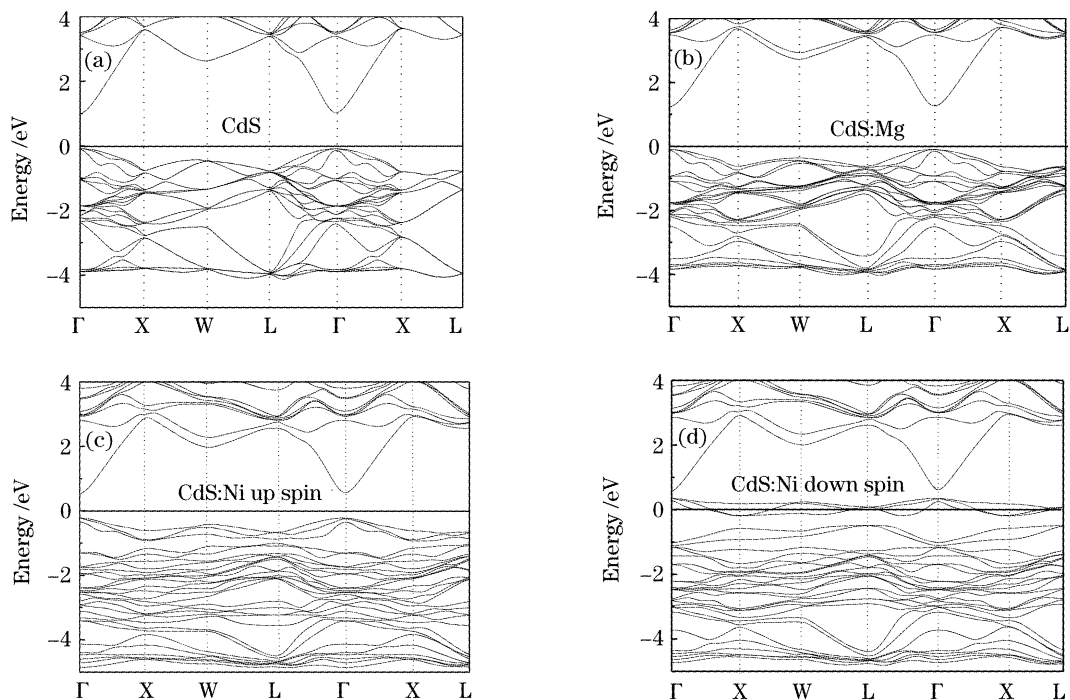


图 2 CdS (a), CdS:Mg (b) 和 CdS:Ni 的上下自旋(c), (d)能带结构

Fig. 2 Band structure of CdS (a), CdS:Mg (b), up and down spin band structure CdS:Ni (c), (d)

为进一步分析杂质对 CdS 电子结构的影响, 图 3 给出了 CdS, CdS:Mg, CdS:Ni 的总态密度图 (Total DOS) 及杂质 Mg 和 Ni 的分波态密度 (Partial DOS), 图中选取费米能级为零点。对于 CdS:Mg, Mg 2p 电子与 S 3p 电子发生轻微杂化导

致价带顶下降, 同时 Mg 3s 电子填充导带并引起导带底上移, 带隙变宽。对于 CdS:Ni, 费米能级附近的态主要由 Ni 的 3d 电子贡献, 而且费米能级位于上自旋带隙中同时进入下自旋价带, 体系呈现半金属铁磁半导体性。

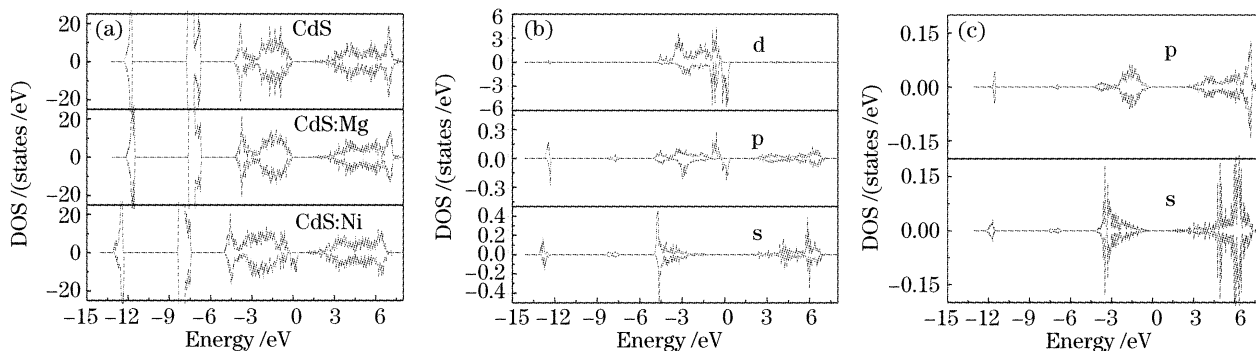


图 3 CdS, CdS:Mg, CdS:Ni 的总态密度图(a), Ni 原子在 CdS:Ni (b) 和 Mg 原子在 CdS:Mg (c) 中的分波态密度图

Fig. 3 Total density of state (DOS) of CdS, CdS:Mg and CdS:Ni (a), partial DOS of Ni atom in CdS:Ni (b), and Mg in CdS:Mg (c)

3.3 光学性质

由于吸收系数、折射率、光电导率及介电函数等光学参量间可以相互推导, 文中选取吸收系数来表述体系的光学性质。图 4 为掺杂前后 CdS 的吸收峰图。可以看到掺杂导致体系吸收峰发生明显变化且在可见光波长范围影响很大。对于 CdS:Mg, 吸收峰自 200 nm 开始下滑, 没有出现明显峰值, 而且

在可见光区域变化也非常缓慢。而对于 CdS:Ni, 在短波长区域(380 nm)掺杂前后的吸收峰基本相似, 380~580 nm 范围掺杂的吸收峰显著增强, 580~700 nm 范围显著减弱, 750 nm 后吸收峰继续向长波方向移动。掺杂引起吸收峰的变化是由于掺入 Ni 和 Mg 后, CdS 电子结构发生变化所致。

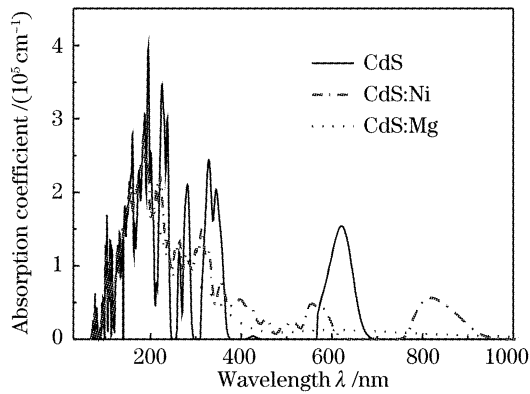


图 4 CdS、CdS:Ni 和 CdS:Mg 的吸收系数图

Fig. 4 The absorption coefficient of CdS, CdS:Ni and CdS:Mg

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法,对闪锌矿结构 CdS 和 CdS:M ($M = \text{Mg}, \text{Ni}$)几何结构,电子结构和光学性质进行了系统的研究。研究表明,Mg 和 Ni 原子掺入 CdS 后晶格常量均减小,晶格发生局部畸变。能带结构和态密度计算说明,由于 Ni 3d 和 Mg 3s 电子的引入,CdS:Ni 为半金属铁磁半导体而 CdS:Mg 的带隙变宽。计算了掺杂体系的光学性质,给出了其吸收系数,掺 Ni 和 Mg 导致 CdS 吸收峰在可见光波长范围变化明显,且掺 Ni 后体系吸收峰进一步向长波方向移动的趋势更为明显。理论上解释了掺杂对 CdS 电子结构和光学性质的影响,同时也为 CdS 材料在高灵敏度光传感器、太阳能电池和发光二极管等的设计和应用提

供了理论参考和依据。

参 考 文 献

- 1 Shen Jie, Ma Guohong, Zhang Zhuangjian *et al.*. Research on two-photon absorption enhancement of CdS in one-dimensional photonic band gap structures [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(8): 1121~1125 (in Chinese)
沈 杰,马国宏,章壮健 等. 用一维光子带隙结构增强硫化镉双光子吸收研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(8): 1121~1125
- 2 Li Dan, Ma Guohong, Huang Weimin *et al.*. Optical property of CdS nanocrystals in ZrO₂ thin film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(6): 688~691 (in Chinese)
李 丹,马国宏,黄为民 等. 掺杂 CdS 超微粒的 ZrO₂ 薄膜的光学性质[J]. *光学学报*, 2002, **22**(6): 688~691
- 3 Gu Peifu, Li Haifeng, Ye Hui *et al.*. The properties of CdS and CdSe double layered films doping with copper and chlorine [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(9): 1218~1222 (in Chinese)
顾培夫,李海峰,叶 辉 等. 用铜和氯掺杂的 CdS-CdSe 双层光电导膜的性质[J]. *光学学报*, 1999, **19**(9): 1218~1222
- 4 N. M. Megahid, N. M. Wakkad, E. KH. Shokr *et al.*. Microstructure and electrical conductivity of In-doped CdS thin films [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, **353**(3~4): 150~163
- 5 Kazume Nishidate, Takuya Sato, Yuta Matsukura *et al.*. Density-functional electronic structure calculations for native defects and Cu impurities in CdS [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(3): 35210~35217
- 6 G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid metal amorphous semiconductor transition in germanium [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**(20): 14251~14269
- 7 G. Kresse, D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(3): 1758~1775
- 8 Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5188~5192
- 9 E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe [J]. *Physica B*, 2006, **373**(1): 124~130