

# 压力效应对 CdS 电子结构和光学性质的影响

李春霞<sup>1</sup> 党随虎<sup>1,2\*</sup> 张可言<sup>1</sup> 涂林君<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 长江师范学院物理学与电子工程学院, 重庆 408003  
<sup>2</sup> 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要** 基于密度泛函理论体系下的广义梯度近似(GGA)方法,利用第一性原理计算了不同压强下 CdS 晶体闪锌矿结构,得到其晶格常数、总能量、电子态密度分布、能带结构、光反射与吸收系数等性质,通过比较能带结构的变化行为,得出 CdS 在 116.8 GPa 附近还存在等结构相变,即由直接带隙结构变为间接带隙结构。结合电子结构系统分析了压力效应对 CdS 的光学性质的影响。

**关键词** 材料;密度泛函理论;闪锌矿结构 CdS;电子结构;光学性质

**中图分类号** O641; O647; O652 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201131.0616004

## Influence of Pressure Effect on CdS Electronic Structure and Optical Properties

Li Chunxia<sup>1</sup> Dang Suihu<sup>1,2</sup> Zhang Keyan<sup>1</sup> Tu Linjun<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics and Electronic Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408003, China  
<sup>2</sup> College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

**Abstract** The lattice constant, the total energy, density of state, energy band structure, optical reflection and absorption properties of the zinc blende structure CdS under different pressure are calculated by using the generated gradient approximation (GGA) method based on density functional theory. Comparison of the electronic properties of CdS at high pressure with the energy band structural information indicates that a non-structural transition occurs at about 116.8 GPa, in which the direct band structure transforms to an indirect band structure. According to the electronic structure, the optical properties are analyzed systemically under different pressure.

**Key words** materials; density functional theory; zinc blende structure CdS; electronic structure; optical properties

**OCIS codes** 160.6000; 160.2100; 160.4760

## 1 引 言

CdS 是 II-VI 族中一种重要的宽带隙(2.42 eV)半导体材料,具有光电效应、光伏效应、声电效应、窗口效应和能斯特效应等多种效应,因而在传感器、发光器件和光学集成等领域具有广泛的应用前景<sup>[1~6]</sup>。CdS 有闪锌矿和纤锌矿两种不同的结构,有研究指出两种结构的 CdS 在光学性能,特别是在可见光波段光电性质方面具有许多相似性<sup>[7]</sup>。已有文献采用基于平面波赝势方法对 CdS 的结构性质和掺杂后的电学性质、光学性质及磁性等进行了系统研究<sup>[8~10]</sup>。目前对同属 II-VI 族的半导体材料如

CdSe, ZnS 和 ZnSe 高压的特性已有报道,如 Heidrun Sowa 使用单晶 X 射线的方法系统研究了高压下闪锌矿 CdSe 结构转变规律<sup>[11]</sup>。曾祥华等<sup>[12]</sup>利用密度泛函理论体系下的平面波赝势(PWP)和广义梯度近似(GGA)方法,对高压下闪锌矿结构 ZnSe 的晶体参数、态密度、能带结构、电荷转移情况和光学性质进行了研究。胡永金等<sup>[13]</sup>用同样方法计算得到高压下闪锌矿结构 ZnS 的态密度、能带结构及原子之间电荷分布及转移情况。但有关高压条件下 CdS 晶体结构参数、态密度、能带结构、电荷转移情况及光学性质的实验和理论研究均

收稿日期: 2011-01-04; 收到修改稿日期: 2011-02-22

基金项目: 重庆市教委科技项目(KJ091312, KJ081307)和长江师范学院科技项目(2010 c2jsky020, c2jsky021)资助课题。

作者简介: 李春霞(1979—),女,硕士,讲师,主要从事半导体材料结构分析和性能等方面的研究。

E-mail: lichunxia1979@126.com

\* 通信联系人。E-mail: dangsuihu@126.com

鲜见报道。研究该晶体电子结构和光学特性的高压性能,对 CdS 材料在光敏器件、太阳能电池及传感器等领域应用具有重要意义。本文使用第一性原理方法<sup>[14]</sup>,研究闪锌矿结构 CdS 在高压下 0~400 GPa 范围内的电子结构和光学性质。

## 2 理论模型和计算方法

闪锌矿结构的 CdS 属于  $F_{43m}$  (216) 空间群,晶格常数 0.5830 nm,原子坐标为 Cd(0 0 0) 和 S(0.25 0.25 0.25),晶胞结构如图 1 所示<sup>[15]</sup>。为确保计算速度并能满足足够的精度,平面波截止能量(Cutoff energy)取 350 eV,K 网格(K-mesh)的大小都为  $4 \times 4 \times 4$ ,保证了体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛。原子间相互作用力的收敛标准是 0.05 eV/nm,能量的收敛标准是每个原子  $2.0 \times 10^{-5}$  eV。计算中晶体上所施加的压力为静水压,即晶体在各个方向所受的压力相同。计算工作由 CASTEP 量子力学模块<sup>[16]</sup>完成,参与计算的价态电子: Cd  $4d^{10} 5s^2$ , S  $3s^2 3p^4$ 。计算中电子与电子之间的交换作用势采用 GGA 中的 PBE<sup>[17,18]</sup>形式。

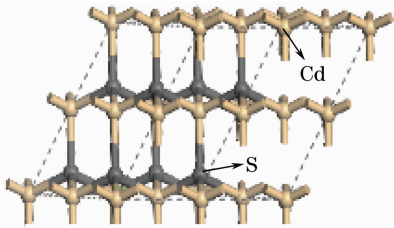


图 1 闪锌矿 CdS 超晶胞模型

Fig. 1 Supercell of zinc blende CdS

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 几何结构优化

图 2 为晶格参数随压强变化的关系,可以看出,在没有外界压强的条件下,晶格参数为 0.4164 nm,与实验值相符<sup>[14]</sup>,随着外界压强的增大,发现晶格参数逐渐减小。图 3 给出了 Cd-S 的键长随着压强的变化关系,在无外界压强的情况下,几何优化后的 Cd-S 键键长为 0.2550 nm,加压后 Cd-S 键的键长随着压强的增大而变短。晶格参数和 Cd-S 键键长的变化主要是因为外界压强的作用下,整个晶体结构都处于压缩状态下。图 4 给出了 CdS 的结合能随着压强变化的关系,从图可知,从 0~400 GPa 结合能几乎是随着压强线性增长,说明体系的稳定性在减弱。原因在于 CdS 晶体几何结构优化后,晶体结构中的各原子都达到了最稳定的平

衡状态,结合能最低,随着外界压强的增大,引起晶体势能逐渐增大,从而结合能也是增加的。纵观图 2~4,发现从 0~100 GPa, CdS 晶格常数、Cd-S 键长及结合能的变化率较大,而在 100~400 GPa 范围内的变化率稍小,反映出 CdS 晶体在不同压强下表现出的抗压性也不同。

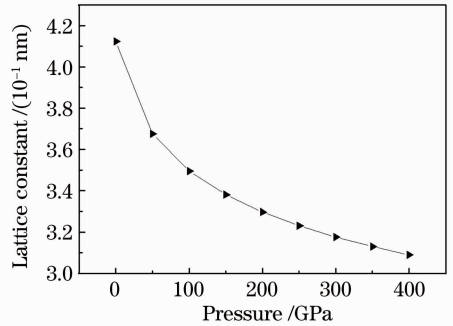


图 2 CdS 在不同压强下的晶格参数

Fig. 2 Lattice constant of CdS under different pressure

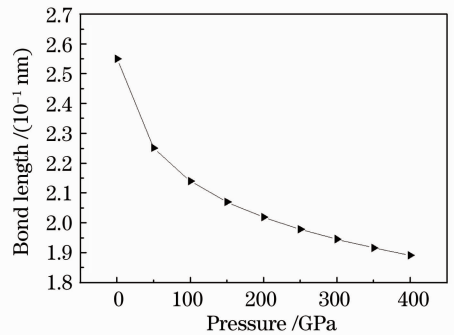


图 3 Cd-S 不同压强下的键长

Fig. 3 Bond length of Cd-S under different pressure

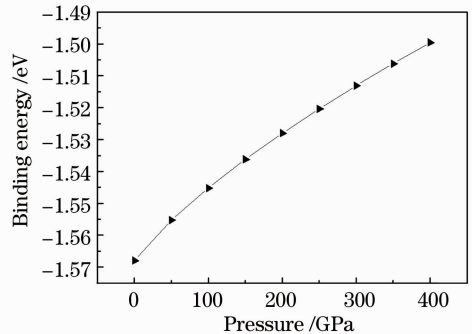


图 4 CdS 在不同压强下的结合能

Fig. 4 Binding energy of CdS under different pressure

### 3.2 电子结构

图 5 和图 6 分别给出了 CdS 晶体中的 S 原子和 Cd 原子在外界压强 0, 100, 200, 300 和 400 GPa 时态密度的分布情况。可以看出, 0 GPa 时 S 的 s 电子和 Cd 的 d 电子能带都较为狭窄, 显示出较强的定域性, 与价带内其它相邻能级间无明显相互作用

用。随着压强增大,分布在 $-12\text{ eV}$ 附近 S 原子的 s 电子和分布在 $-7\text{ eV}$ 附近的 Cd 的 d 电子都向低能量方向移动,同时态密度峰从顶端发生劈裂峰,峰值降低且分布增宽,定域性减弱。由图 5 能看出,0 GPa 时 S 的 p 态出现了三个清晰峰,从低能量向高能量方向峰值依次增加,表现出明显的非定域性。当压强逐渐增大时,左边的峰在逐渐上升,中间和右边的峰下降且有越来越多的峰出现,非定域性增强。综合来看,在 $-18\sim-10\text{ eV}$  能量范围内 S 原子的 p 电子和 Cd 原子的 d 电子分布出现相互重叠的现象,说明它们之间出现了较强的杂化现象,这是 CdS 高压下能够稳定存在的部分原因,这些现象与文献[12,13]分析 ZnSe,ZnS 的结果类似。可见外界压强所引起的更多价键重叠和轨道杂化现象是导致态密度分布发生改变的原因。在外界压强逐渐增大的条件下对比定域性电子与非定域性电子的行为发现:它们对应的态密度峰均向低能量方向转移且增宽,定域性电子态密度峰值降低且发生劈裂,定域性减弱;而非定域性电子态密度主峰向低能量过渡,非定域性增强。

图 7 给出了外界压强分别在 0,100,200 和 400 GPa 时 CdS 沿布里渊区高对称点方向的能带结构。从图 7(a)中可以发现,在没有施加压强时,即 0 GPa 时,闪锌矿型 CdS 是一种典型的直接带隙半导体,导带底和价带顶位于高对称点 G 处,计算的带隙值( $E_g = 1.15\text{ eV}$ )偏低,但比 Deligoz 计算的 $1.07\text{ eV}$ [19]

更接近实验值  $2.42\text{ eV}$ [20],这主要是由于 GGA 近似和局域密度近似(LDA)都存在  $E_g$  计算值偏低的普遍性问题[20,21],但其相对值的比较还是非常准确

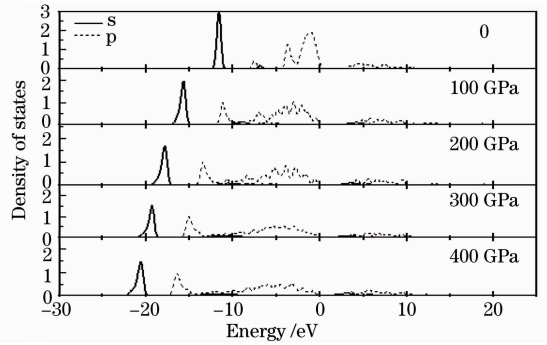


图 5 S 原子的 s 和 p 轨道电子在各外界压强下的态密度  
Fig. 5 Density of states for s and p orbit of S atom under different pressure

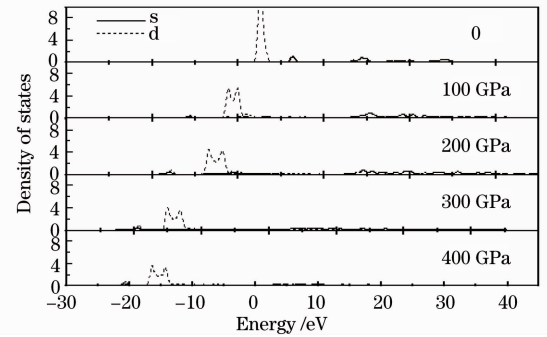


图 6 Cd 原子的 s 和 d 轨道电子在各外界压强下的态密度  
Fig. 6 Density of states for s and d orbit of Cd atom under different pressure

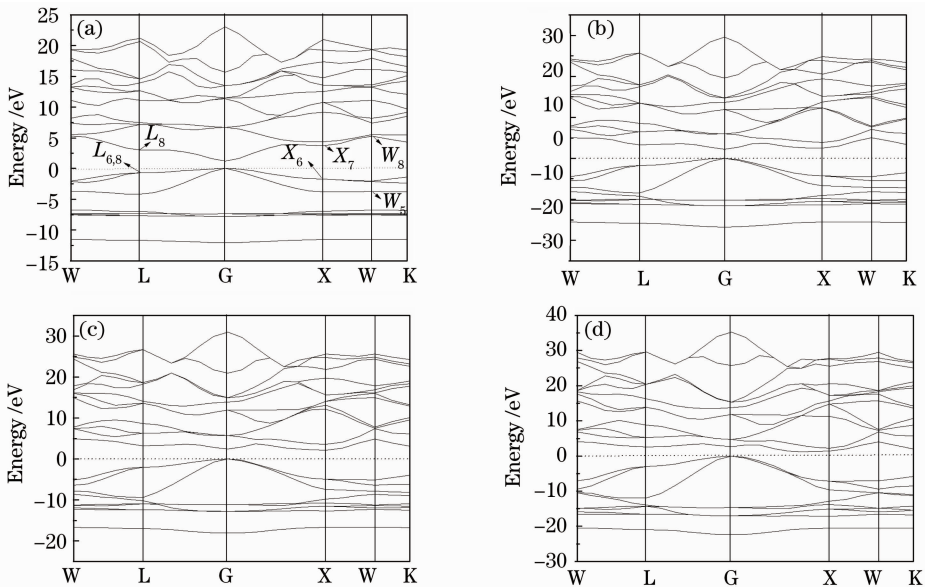


图 7 外界压强(a) 0, (b) 100, (c) 200 和(d) 400 GPa 时 CdS 能带图

Fig. 7 Energy band of CdS under pressure of (a) 0, (b) 100, (c) 200 and (d) 400 GPa

的,因此不影响能量在布里渊区的色散关系的理论分析。当压强增加到 100 GPa 时,如图 7(b)所示,从 G 处电子竖直方向跃迁产生的直接带隙为 2.20 eV,非竖直方向跃迁产生的间接带隙为 2.36 eV,此时直接带隙和间接带隙非常接近,但是间接带隙比直接带隙还是偏大,CdS 仍为直接带隙半导体。当压强增加到 200 GPa 时,如图 7(c)所示,从 G 处电子竖直方向跃迁产生的直接带隙为 2.34 eV,非竖直方向跃迁产生的间接带隙为 1.76 eV,在压强继续增大到 400 GPa 时,如图 7(d)所示,G 处电子竖直方向跃迁产生的直接带隙为 2.36 eV,非竖直方向跃迁产生的带隙为 1.42 eV,此时间间接带隙半导体的特征显示非常明显,直接带隙半导体转化为间接带隙半导体。为了清楚地反映带隙随着压强的变化,图 8 给出了它们之间的关系,可以看出,直接带隙随着压强的增大而增大,间接带隙随着压强的增大而减小,两者变化趋势正好相反,与 Savi 等<sup>[22]</sup> 研究 CdS 在高

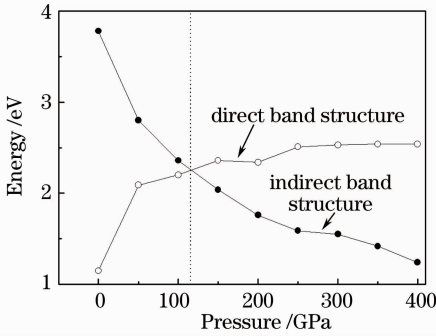


图 8 直接带隙和间接带隙随压强变化关系  
Fig. 8 Direct and indirect band-gap variation of CdS under different pressure

压条件下光电导率的实验中得到结果相同。当外界压强为 116.8 GPa 时,两者相等,说明 116.8 GPa 是 CdS 晶体从直接带隙半导体转化为间接带隙半导体的临界点。

### 3.3 光学性质

电磁波在介质中传播,介电函数用复数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  可以反映吸收的影响。其中  $\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2$ ,  $\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$ ,  $\epsilon_1, \epsilon_2$  或  $n, k$  描述晶体的光学性质是等价的<sup>[22]</sup>。利用 Kramers-Krönig 关系,能够导出晶体介电函数的虚部、实部、吸收系数和反射系数等关系式<sup>[23,24]</sup>:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \oint_{\infty} \frac{s \epsilon_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (1)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \oint_{\infty} \frac{\epsilon_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (2)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\epsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (5)$$

图 9 和图 10 分别给出了在不同压强下的光反射系数、光吸收系数与能量的关系。从图 9(a)中可以看出,0 GPa 时,CdS 的光反射系数在 0~20 eV 能量范围主要有 5 个峰,峰 1 能量约为 3.56 eV,来自于  $L_{6,7}$  与  $L_8$  间跃迁;峰 2 能量约为 6.24 eV,来自于  $X_7$  与  $X_6$  间的跃迁;峰 3 约为 8.92 eV,来自于高对称点  $W_5$  与  $W_6$  上的直接跃迁;峰 4 约为 12.1 eV,来自于  $S_3p$  与  $Cd_5s$  轨道间的跃迁;峰 5 约为 15.1 eV,

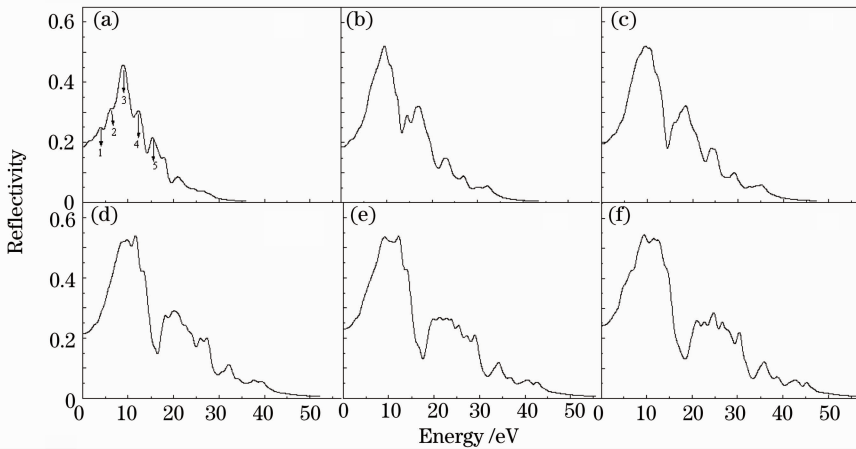


图 9 外界压强为(a) 0,(b) 50,(c) 100,(d) 200,(e) 300 和(f) 400 GPa 时 CdS 的反射谱  
Fig. 9 Reflection spectrum of CdS under pressure of (a) 0,(b) 50,(c) 100,(d) 200,(e) 300 and (f) 400 GPa

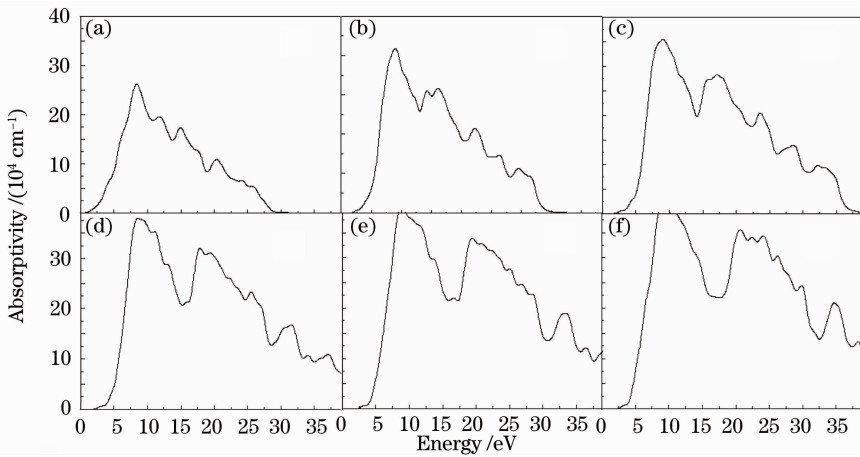


图 10 外界压强为(a) 0, (b) 50, (c) 100, (d) 200, (e) 300 和(f) 400 GPa 时 CdS 的吸收谱

Fig. 10 Absorption spectrum of CdS under pressure of (a) 0, (b) 50, (c) 100, (d) 200, (e) 300 and (f) 400 GPa

可能来自于 S3s 或 S3p 与 Cd5s 轨道间的跃迁。在峰 5 的右侧存在宽度约为 1.0 eV 的小台阶  $h$ 。随着外界压强的增大[图 9(a)~(f)], 反射峰的变化有以下特点: 存在向高能区移动的趋势, 且相对应的反射系数缓慢增大, 主要原因是能带中禁带宽度逐渐增加; 峰 1, 峰 2 逐渐消失, 其它峰值逐渐增大, 这是在外界压强影响下, CdS 晶体由直接带隙向间接带隙转变, 并最终影响到反射系数; 15 eV 附近小台阶  $h$  发生了振荡变化, 结合图 5 可知, 这是由 Cd 的 5s 电子局域性程度下降引起。

从图 10(a)可以看出, 本征吸收位于紫外区, 对应于价带电子吸收光子跃迁至导带, 产生电子-空穴对, 吸收边位于 1.15 eV 附近, 位置与带隙宽度对应, 计算结果与实验<sup>[25]</sup>及理论计算<sup>[19]</sup>基本符合。随着外界压强的增大, 吸收谱呈现以下几方面的变化: 本征吸收区位于 9.03 eV 附近, 向高能端有很小的移动, 但吸收系数明显增大, 说明压强增大产生更多的电子-空穴对, 这有助于提高 CdS 晶体的光电性能; 由于直接带隙宽度增大, 光吸收边向高能端移动了约 1.5 eV; 随外界压强逐渐增大, 17 eV 附近出现了较强的吸收峰, 且随着压强的增大有增强和蓝移的趋势, 这主要是由于 Cd5d 与 S3p 重叠轨道的跃迁行为所致。

## 4 结 论

利用基于密度泛函理论的广义梯度近似(GGA)方法, 对闪锌矿结构半导体 CdS 在 0~400 GPa 范围高压下的态密度、能带结构及光学性质进行了计算研究。结果表明: 1) 晶格常数、Cd-S 键长随着压强的增大在不断减小, 结合能在升高, 与

文献<sup>[12,13]</sup>对 ZnS, ZnSe 计算得到变化趋势是一致的; 2) 压强增大时, Cd 与 S 原子态密度峰值有程度不同的变化, 且有向低能方向移动的趋势, 结合不同压强的能带结构图可知 116.8 GPa 是直接带隙半导体转变成间接带隙半导体的临界点; 3) 分析了反射谱和吸收谱随压强的变化关系, 结果显示可以通过改变外界压强来改善 CdS 晶体的光电性能。

## 参 考 文 献

- 1 D. Bonnet. Manufacturing of CSS CdTe solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **361-362**: 547~552
- 2 Li Li, Lu Qisheng, Jiang Houman *et al.*. Photoconduction type CdS detector irradiated by two laser beams [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 85~89  
李 莉, 陆启生, 江厚满 等. 双光束组合激光辐照光导型 CdS 光电探测器的实验研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 85~89
- 3 H. R. Moutinho, D. Albin, Y. Yan *et al.*. Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **436**(2): 175~180
- 4 M. Innocenti, S. Cattarin, M. Cavallini *et al.*. Characterisation of thin films of CdS deposited on Ag (111) by ECALE. A morphological and photoelectrochemical investigation [J]. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2002, **532**(1): 219~225
- 5 Ding Liyun, Jiang Desheng, Huang Jun. Photorefractive effect of polymer sensitized by CdS nanoparticles [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(10): 1526~1531  
丁莉芸, 姜德生, 黄 俊. 掺杂 CdS 纳米粒子聚合物的光折变效应研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(10): 1526~1531
- 6 Wang Xiaomei, Yong Ken-Tye, Xu Gaixia *et al.*. Invasion of CdSe/CdS/ZnS quantum dots for oocytes in vitro maturation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(11): 2730~2734  
王晓梅, 杨坚泰, 许改霞 等. CdSe/CdS/ZnS 量子点对体外培养成熟卵母细胞的侵入性研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(11): 2730~2734
- 7 Ao Jianping, He Qing, Sun Guozhong *et al.*. Crystal structure and properties of chemical bath deposited CdS thin films [J]. *Chin. J. Semicond.*, 2005, **26**(7): 1347~1352  
敖建平, 何 青, 孙国忠. 化学水浴沉积 CdS 薄膜晶相结构及性质[J]. *半导体学报*, 2005, **26**(7): 1347~1352
- 8 Dang Suihu, Li Chunxia, Han Peide. First-principles calculation of CdS electronic structure doped with Mg and Cu [J]. *Acta*



- Physica Sinica*, 2009, **58**(6): 4137~4143
- 党随虎, 李春霞, 韩培德. Mg, Cu 掺杂 CdS 电子结构的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2009, **58**(6): 4137~4143
- 9 Li Chunxia, Dang Suihu, Han Peide. Vacancies effects on electronic structure and optical properties of CdS[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1406~1412
- 李春霞, 党随虎, 韩培德. 空位缺陷对 CdS 电子结构和光学性质的影响[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1406~1412
- 10 Xiong Zhihua, Rao Jianping, Jiang Fengyi. Density functional calculations of electronic structure and optical properties on Mg and Ni doped CdS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2225~2228
- 熊志华, 饶建平, 江风益. CdS 掺 Mg 和 Ni 电子结构和光学性质的密度泛函理论研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2225~2228
- 11 Heidrun Sowa. The high-pressure behaviour of CdSe up to 3 GPa and the orientation relations between its wurtzite- and NaCl-type modifications[J]. *Solid State Sciences*, 2005, **7**(11): 1384~1389
- 12 Hu Yongjin, Cui Lei, Zhao Jiang *et al.*. Electronic structure and property of ZnS under high pressure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(7): 4079~4084
- 胡永金, 崔磊, 赵江等. 高压下 ZnS 的电子结构和性质[J]. *物理学报*, 2007, **56**(7): 4079~4084
- 13 Ji Zhenghua, Zeng Xianghua, Hu Yongjin *et al.*. Electronic structure and optical properties of ZnSe under high pressure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(6): 3753~3759
- 季正华, 曾祥华, 胡永金等. 高压下 ZnSe 的电子结构和光学性质[J]. *物理学报*, 2008, **57**(6): 3753~3759
- 14 J. P. Perdew. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**(20): 1884~1887
- 15 D. Rodic, V. Spasojevic, A. Bajorek *et al.*. Similarity of structure properties of  $Hg_{1-x}Mn_xS$  and  $Cd_{1-x}Mn_xS$  (structure properties of HgMnS and CdMnS) [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, **152**(1-2): 159~164
- 16 M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2002, **14**(11): 2717~2722
- 17 J. P. Perdew, Y. Wang. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(20): 12947~12954
- 18 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko. Atoms, molecules, solids, and surfaces; applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(11): 6671~6687
- 19 E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, **373**(1): 124~130
- 20 V. Pardo-Yissar, E. Katz, J. Wasserman *et al.*. Acetylcholine esterase-labeled CdS nanoparticles on electrodes: photoelectrochemical sensing of the enzyme inhibitors[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(3): 622~623
- 21 Ding Shaofeng, Fan Guanghan, Li Shuti *et al.*. First-principles study of the p-type doped InN[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(7): 4062~4067
- 丁少峰, 范广涵, 李述体等. 氮化铟 p 型掺杂的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(7): 4062~4067
- 22 Pavle Savić, Vladeta Urošević. Photoconductivity of CdS under high pressure[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **135**(4): 393~397
- 23 Huang Kun. Solid-State Physics [M]. Beijing: China Higher Education Press, 1988. 438~442
- 黄昆. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 438~442
- 24 Shen Xuechu. The Spectrum and Optical Property of Semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 1992. 76~80
- 沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 北京: 科学出版社, 1992. 76~80
- 25 O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss *et al.*. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology [M]. Berlin: Springer, 1982. 17~30