

CdS 掺 Ti 和 Co 几何结构及电子结构的 密度泛函理论研究*

熊志华¹, 钟都都², 王建敏¹, 刘国栋¹, 汪胜前¹

(1 江西科技师范学院 江西省光电子与通信重点实验室, 南昌 330013)

(2 西北工业大学 航天学院, 西安 710072)

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=Ti,Co)几何结构、电荷分布、能带结构和电子态密度等进行了系统研究.几何结构研究对晶格参量进行了优化计算,Co和Ti原子掺入CdS后晶格常数均减小,晶格发生局部畸变.电荷密度计算表明,对于掺Co体系,近邻的S原子电荷分布变化明显,即有更多电子转移到S原子,同时次近邻Cd原子周围的电子分布也受到影响;对于Ti体系,邻近S原子电荷分布变化不明显,次近邻Cd原子周围电荷也没有重新分布.能带结构和态密度分析表明,由于Co3d和Ti3d电子的引入,CdS:Co成为铁磁半导体,而CdS:Ti为简并半导体.

关键词:光电子学;晶体结构;电子结构;密度泛函理论;Cd_{1-x}M_xS

中图分类号: TN304.9

文献标识码: A

0 引言

目前实验上、理论上对 CdS 掺杂研究很多^[1-2], 还存在许多问题没有解决,如能带构造、吸收-发光机理、载流子密度的控制等问题.因此,深入研究 CdS 掺杂的晶体结构和电子结构是研究 CdS 掺杂压电、光电等特性不可缺少的理论基础.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)下导出著名的 Kohn-Sham (KS)方程以来,DFT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 DFT 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最先进、最重要的赝势能带方法之一,该方法在对一些重要的光电子材料特性认识上起着越来越明显的作用^[3-5].本文选取磁性离子 Co 和非磁性离子 Ti 作为掺杂元素,对 CdS 掺杂体系在平衡时的结构进行了优化,并运用基于第一性原理的赝势平面波方法对几何结构,电荷密度,能带结构和态密度进行了计算.

1 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 PAW (Projector

Augmented Wave)和广义梯度近似 GGA(Generalized Gradient Approximation)^[7].本文计算采用 $2 \times 2 \times 2$ 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 Zn 位(0.5 0.5 0.5).对晶胞形状和体积进行完全弛豫,计算准确度达到离子受力小于 1 meV/10nm,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 1 meV/atom.

2 计算结果和讨论

2.1 掺杂对晶体结构的影响

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,只有晶格常数和局部原子位置发生了变化.

表 1 为晶格优化参量和键长.计算所得 CdS 的晶格常数理论值为 58.26 nm,和实验值 58.18 nm^[9]吻合较好.掺入过渡金属杂质 Co 和 Ti 后,晶格参量均变小,而且对于磁性离子 Co 掺杂体系晶格常数变化更为明显.可以认为减小晶格参量减小的原因在于 Co-S 和 Ti-S 键长较 Cd-S 更短,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:Ti 中 Cd-S 平均键长为 25.34 nm 而 CdS 中的为 25.27 nm.因此,导致杂质周围的晶格发生了局域畸变,如图 1.

*国家自然科学基金项目(10564002,60462003)资助
Tel:0791-3804471 Email: xiong-zhihua@126.com
收稿日期:2006-11-19

表 1 CdS 和 CdS: M²⁺ 的晶格参量和键长

| 晶体参量(10 nm) | CdS | CdS: Ti | CdS: Co |
|--------------------|-------|---------|---------|
| 本文计算值(a) | 5.826 | 5.812 | 5.760 |
| 实验值 ^[9] | 5.818 | - | - |
| Cd-S 键长平均值 | 2.527 | 2.534 | 2.533 |
| M-S 键长 | - | 2.383 | 2.123 |

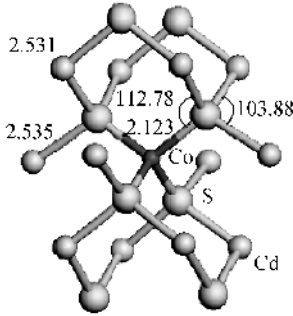
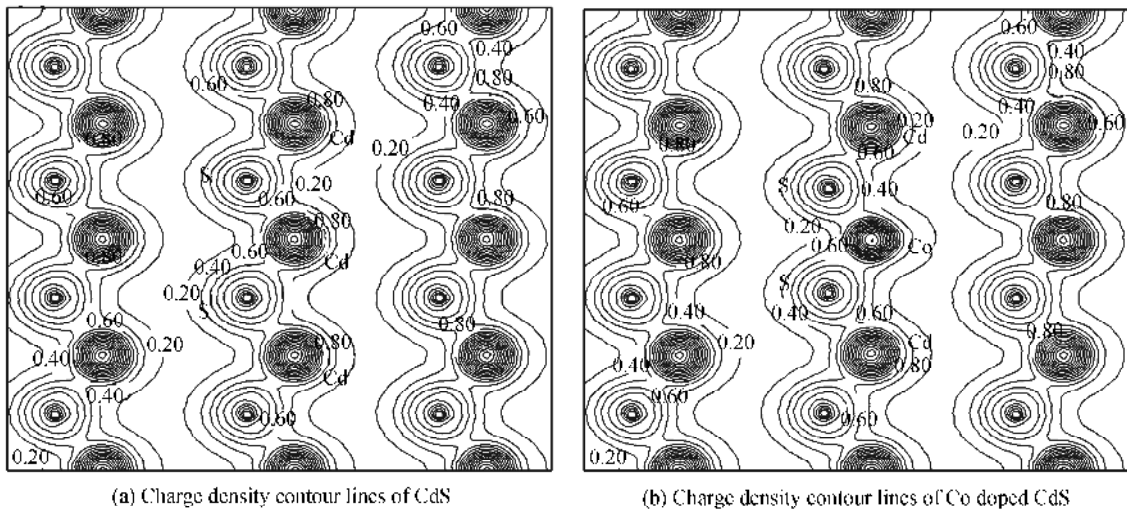


图 1 CdS: Co 的晶体结构局部畸变图
Fig. 1 The distorted local structure of CdS: Co

图 1 给出了 CdS: Co 的晶体结构局部图. 可以明显看出平均 Cd-S 键长(25.33 nm)要长于 Co-S 键长(21.23 nm), 这说明晶格中 Co-S 作用较强, 并导致与 Co 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 Co 近邻的 Cd-S 键长约为 25.35 nm, 大于平均 Cd-S 键长 25.27 nm. 然而延伸至次近邻的 Cd-S 键长则减小至 25.31 nm.

缺陷的引入必然导致其周围电荷的重新分布, 图 2 给出了 CdS 及掺 Co 和 Ti 的体系电荷密度, 选取了通过杂质原子的(110)面作电荷密度图. 可以明显看到, 在纯 CdS(图 2(a))中 Cd 原子和 S 原子周围电荷分布是球对称的, 然而掺 Co 后(图 2(b))Co 周围的电荷不再是球对称分布了. 为了获得更为直观的电荷变化信息, 计算了其电荷密度差值, 如图 2



(a) Charge density contour lines of CdS
(b) Charge density contour lines of Co doped CdS
(c) Differential charge density of CdS-CdS:Co
(d) Differential charge density of CdS-CdS:Ti

图 2 CdS, CdS: Co 电荷密度图, CdS 和 CdS: Co, CdS 和 CdS: Ti 的电荷密度差值图

Fig. 2 Charge density contour lines of CdS, Co doped CdS, differential charge density of CdS-CdS: Co and differential charge density of CdS-CdS: Ti
(c). 不难发现, 不仅 Co 周围的电荷分布发生了变化而且其邻近原子周围电荷也发生细微的变化. Cd 被 Co 替代后, 更多的电子从 Co 原子转移, 到 S 原子, Co 周围的电荷不再是球对称分布了. 为了获得

更为直观的电荷变化信息, 计算了其电荷密度差值, 如图 2 (c). 不难发现, 不仅 Co 周围的电荷分布发生了变化而且其邻近原子周围电荷也发生细微的变化. Cd 被 Co 替代后, 更多的电子从 Co 原子转移到 S 原子, 而且这些转移电荷进一步影响了与 S 近邻的 Cd 原子的电荷分布, 从而导致 Cd 原子的电荷分布不再是球形对称, 也就是说, Cd 原子被极化. 然而, 对于非磁性离子 Ti 掺杂情况则完全不同, 如图 2 (d). Ti 近邻 S 原子电荷分布变化相对较小, 而到其次近邻的 Cd 原子电荷分布基本没有变化.

2.2 电子结构

在上述结构优化的基础上, 利用 GGA 近似处理交换关联泛函, PAW 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 3 给出了 CdS, CdS: Co 和 CdS: Ti 禁带附近自旋极化的能带结构, 图中选取费米能级为零点, 箭头向上为上自旋.

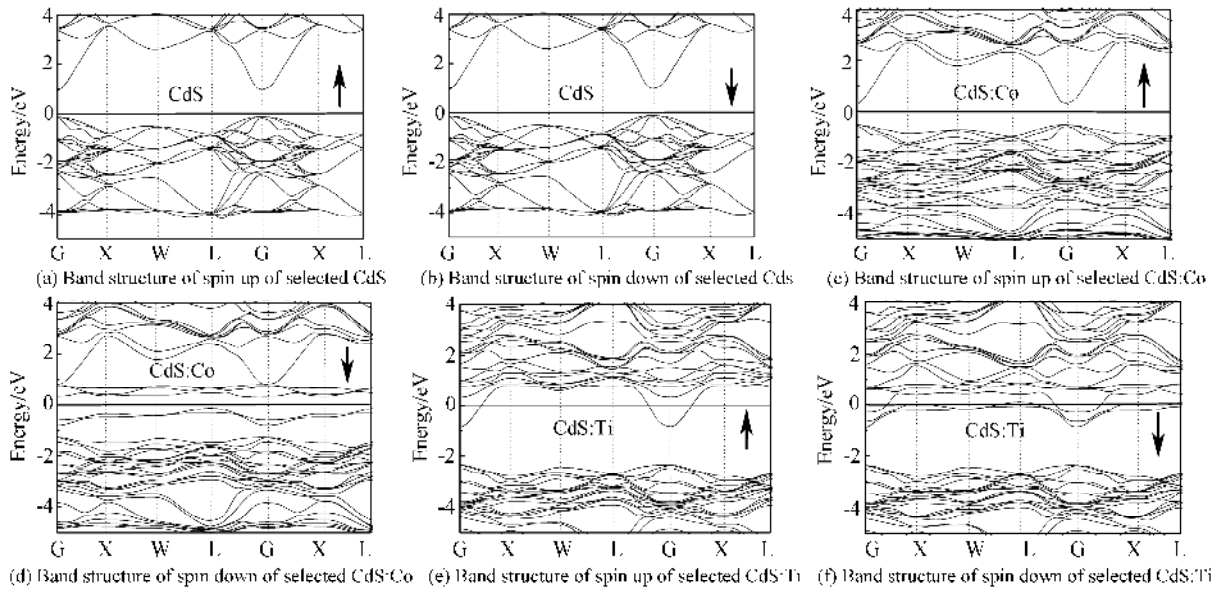


图 3 CdS, CdS : Co 和 CdS : Ti 能带结构

Fig. 3 Band structure of spin up and spin down of selected CdS, CdS : Co and CdS : Ti

显然, 掺 Co 和 Ti 的能带结构完全不同. 对于 CdS : Co, 费米能级位于带隙中间, Co 的杂质能级分别位于费米能级的两侧, 同时价带向低能方向移动. 自旋向上和向下对应的带隙分别为 0.79 和 0.93 eV. 呈现铁磁半导体性质. 对于 CdS : Ti, 费米能级进入导带, Ti 的杂质能级进入导带. 同时价带向低能方向有较大移动. 这主要是由于掺杂产生的

自由载流子从以下两个方面改变了 CdS 的带隙. 一方面是高浓度载流子使费米能级移入导带而产生所谓的 Burstein-Moss^[10] 移动, 使光学吸收边向低能方向移动而使带隙加宽; 另一方面是电荷之间相互作用产生多体效应或杂质及缺陷带之间的重叠使带隙变窄.

为进一步分析杂质对 CdS 电子结构的影响, 图 4

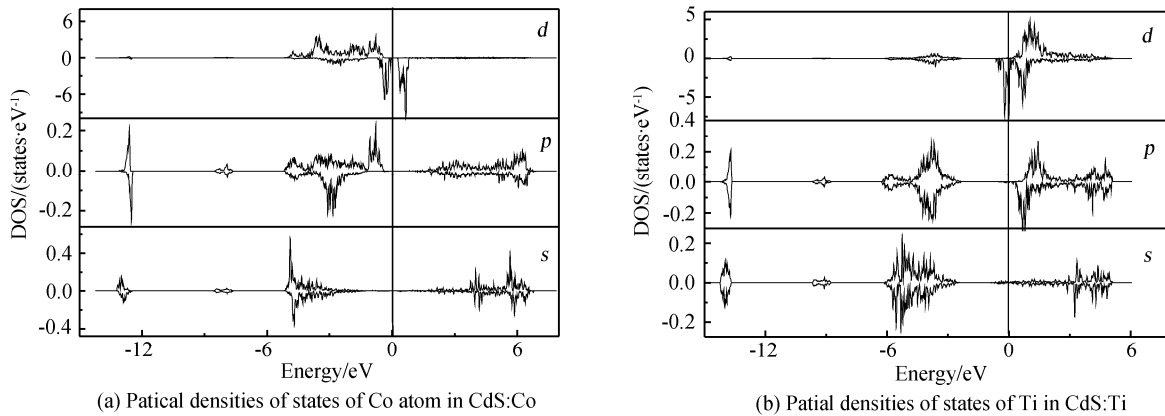


图 4 Co 原子在 CdS : Co 和 Ti 原子在 CdS : Ti 分波态密度

Fig. 4 Partial densities of states (DOS) of Co atom in CdS : Co, and Ti in CdS : Ti

给出了杂质 Co 和 Ti 的分波态密度, 图中仍选取费米能级为零点. 显然, 费米能级附近的态几乎全由 Co 或 Ti 的 3d 电子贡献. 然而它们对 CdS 电子结构的影响却完全不同. 对于 CdS : Co, Co3d 上自旋电子位于费米能级之下; 而下自旋电子则分布于费米能级两侧, 在带隙中引入 Co 的杂质能级, CdS : Co 为铁磁半导体. 对于 CdS : Ti, Ti3d 上自旋电子位于费米能级之上; 而下自旋电子进入导带底, 同时费米能级也进入导带, CdS : Ti 为简并半导体.

3 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 = Ti, Co) 几何结构, 电子结构进行了系统的研究. 研究表明, Co 和 Ti 原子掺入 CdS 后晶格常数均减小, 晶格发生局部畸变. 对于掺 Co 体系, 其影响导致近邻的 S 原子及次近邻的 Cd 原子周围的电子重新分布; 对于掺 Ti 体系, Cd 原子周围电荷没有重新分布. 能带

结构和态密度计算说明,由于 Co3d 和 Ti3d 电子的引入,CdS : Co 为铁磁半导体而 CdS : Ti 为简并半导体.

参考文献

- [1] MEGAHID N M, WAKKAD M M, SHOKR E KH, *et al.* Microstructure and electrical conductivity of In-doped CdS thin films[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, **35**(3-4): 150-163.
- [2] NISHIDATE K, SATO T, MATSUKURA Y. Density-functional electronic structure calculations for native defects and Cu impurities in CdS [J]. *Physical Review B*, 2006, **74** (3): 035210-035217.
- [3] LI Wei-nan, ZOU Kuai-sheng, ZHAO Wei, *et al.* Luminescence of Er³⁺-doped ions in EDWA glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7): 846-849.
李玮楠, 邹快盛, 赵卫, 等. EDWA 基质玻璃中 Er³⁺ 的光谱参量计算[J]. 光子学报, 2004, **33**(7): 846-849.
- [4] NIU Chun-hui, CAO Wang-he, CHEN Bao-jiu, *et al.* Upconversion luminescence and J-O calculation about spectral characteristics of Tm³⁺ in tellurite glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31** (5): 624-628.
牛春晖, 曹望和, 陈宝玖, 等. Tm³⁺ 在亚碲酸盐中升频发光的研究及其光谱性质的 J-D 计算[J]. 光子学报, 2002, **31**(5): 624-628.
- [5] LIU Ting-yu, ZHANG Qi-ren, ZHUANG Song-lin. Simulation of the optical properties for the perfect PbWO₄ single crystal [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(8): 1241-1244.
刘廷禹, 张启仁, 庄松林. 无缺陷 PbWO₄ 晶体光学性质的模拟计算[J]. 光子学报, 2005, **34**(8): 1241-1244.
- [6] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid metal amorphous semiconductor transition in germanium [J]. *Physical Review B*, 1994, **49** (20): 14251-14269.
- [7] KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758-1775.
- [8] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, **13**(12): 5188-5192.
- [9] TRAILL R J, BOYLE R W. Hawleyite, Isometric cadmium sulphide, a new mineral [J]. *Am mineral*, 1955, **40** (7): 555-559.
- [10] BURSTEIN E. Anomalous optical absorption limit in InSb [J]. *Physical Review*, 1954, **93**(3): 632-633.

Density Functional Crystal Structure and Electronic Structure Calculations on Co and Ti-Doped CdS

XIONG Zhi-hua¹, ZHONG Du-du², WANG Jian-min¹, LIU Guo-dong¹, WANG Sheng-qian¹

(1 Key Laboratory for Opt-electronics of Jiangxi Province, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

(2 College of Astronautics, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Received date: 2006-11-09

Abstract: The structure and electronic properties of zinc blende CdS and CdS : M (M = Co, Ti) are studied from DFT based first-principles pseudopotential calculations. It shows that the M doped material have a smaller lattice constant, which results in a local lattice distortion. The charge density is calculated and differences between the pure and doped materials are compared. Results reveal that for the Co doped material, more electrons will be transferred from Co atom to the surrounding S atoms, and the transferred charge finally influences the charge redistribution of the Cd atoms that connected with the S atoms in other directions. For the non-magnetic metal Ti doped cases, the doped Ti atom changed a little the charge distribution around the surrounding S atoms, and charge distribution around the Cd atom is almost the same as the undoped case. The band structure and density of states (DOS) are calculated, which show that CdS : Co is ferromagnetic semiconductor while CdS : Ti is degenerate semiconductor due to the introduction of Co 3d and Ti 4d.

Key words: Optoelectronics; Crystal structure; Electronic structure; Density functional theory; Cd_{1-x}M_xS

XIONG Zhi-hua He is now a Ph. D. candidate of Education Ministry Research Center for Luminescence Materials and Devices in Nanchang University. His main research interest is in the fields of optical material design and calculation.

