

# 用第一性原理研究掺钴碲化锌的电子结构和光学性质\*

胡小强<sup>1</sup>, 雷宇<sup>2</sup>, 刘国栋<sup>1</sup>, 汪胜前<sup>1</sup>, 熊志华<sup>1</sup>

(1 江西科技师范学院, 南昌 330013)

(2 江西省科学院 应用物理研究所, 南昌 330029)

**摘 要:**采用基于密度泛函理论的第一性原理,对  $Zn_{1-x}Co_xTe$  基态的能量、几何结构、电子结构和光学性质等进行了系统的研究.几何结构研究对晶格参量进行了优化计算,Co 原子掺入 ZnTe 后晶格常量减小,晶格发生局部畸变;电子结构的研究表明,Co 3d 电子的引入导致带隙宽度变窄;计算了  $Zn_{1-x}Co_xTe$  的光学性质,给出了其吸收系数及介电函数的实部  $\epsilon_1$ 、虚部  $\epsilon_2$ .掺 Co 导致吸收峰在长波区域减弱且进一步向长波方向扩展.

**关键词:**光电子学;电子结构;光学性质;第一性原理; $Zn_{1-x}Co_xTe$

**中图分类号:** TM283

**文献标识码:** A

## 0 引言

闪锌矿结构的 ZnTe 是一种光学性能优异的 II-III 族化合物半导体材料,因其禁带宽、直接跃迁等物理特性,一直收到人们的重视.近年来,其在光敏陶瓷、压电器件及太阳能电池材料等领域呈现出广阔的应用潜力,吸引了广泛的研究兴趣<sup>[1-2]</sup>.目前实验上对的 ZnTe 材料的制备和表征的研究报道很多,但是,对其进行的理论解释或预测报道却不多见.众所周知,获取准确的电子结构信息是理解光电子材料的光传输、量子点和量子阱材料和器件的性能的物理基础,对光电子器件的设计有着重要意义<sup>[3-4]</sup>.在制备光电器件过程中,高导电性的 n 型和 p 型掺杂非常重要.本文选择 Co 作为掺杂元素,应用基于密度泛函理论的第一性原理,采用 PAW-GGA 交换关联势,计算和研究了  $Zn_{1-x}Co_xTe$  的能量、几何结构、电子结构和光学性质等.对这种缺陷的研究,无论是在理论上还是在实验上都具有重要意义.

## 1 计算理论和方法

结构优化和总能计算运用(Vienna Abinitio Simulation Package, VASP)<sup>[5]</sup>来实现, VASP 是基于局域密度泛函理论,采用第一原理赝势法的计算程序包.交换关联势采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)<sup>[6]</sup>.计算过程中,平面波切断能  $E_{cut}$  及 K-points 数目均已经过优化,分

别为 520 eV 和  $3 \times 3 \times 3$  网格点,再增大平面波切断能  $E_{cut}$  或 K-points 数目,体系的总能量差收敛于 1 meV.图 1 为计算采用  $2 \times 2 \times 2$  超晶胞模型,由 64 个原子组成.对于掺杂体系,用 Co 原子取代格点 Zn 位(0.5 0.5 0.5).

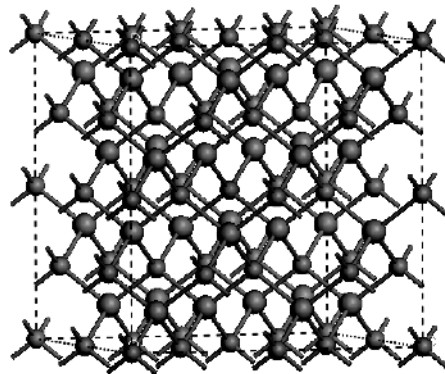


图 1  $2 \times 2 \times 2$  超晶胞模型,小球为 Zn,大球为 Te,中心小球为 Co

Fig. 1  $2 \times 2 \times 2$  supercell model, the small, big and central balls indicate Zn, Te and Co, respectively

## 2 计算结果和讨论

首先研究掺杂对晶体结构的影响.表1给出了经充分弛豫计算所得的掺 Co 前后体系的晶格参量.对于本征 ZnTe,晶格参量计算理论值为 60.79 nm,该结果和其他计算值及实验值非常吻合<sup>[7-8]</sup>.体系掺 Co

表 1 ZnTe 和 Co doped ZnTe 的晶格参量和键长

晶格参量(nm)	ZnTe	$Zn_{1-x}Co_xTe$
本文计算值	60.79	60.25
实验值 <sup>[7]</sup>	61.02	-
理论值 <sup>[8]</sup>	60.45	-
Zn-Te 键长	26.34	-
Co-Te 键长	-	24.65

\* 国家自然科学基金(10564002,60462003)资助

Tel:0791-3804471 E-mail: xiong-zhihua@126.com

收稿日期:2006-11-09

后,晶格常量变小为 60.25 nm. 通过对比掺杂前后的原子位置很容易知道,晶格常量减小的主要原因是由于 Co-Te 键长的变短,而该键长的变小又导致晶格的局域畸变.

在精确的结构优化基础上,对掺杂电子结构进行了计算. 图 2(a)为掺杂前后的体系总电子态密度图,图 2(b)为 Co 原子的分态密度图,体系能量相对于费米能级. 显然,掺杂后体系带隙宽度变小. 其原因可以理解为引入杂质 Co 后, Co 3d 电子和价带附近的电子(主要是 Te 的 5p 电子)发生杂化,导致价带上升;同时,主要由 s 电子和 p 电子填充的导带底下移.

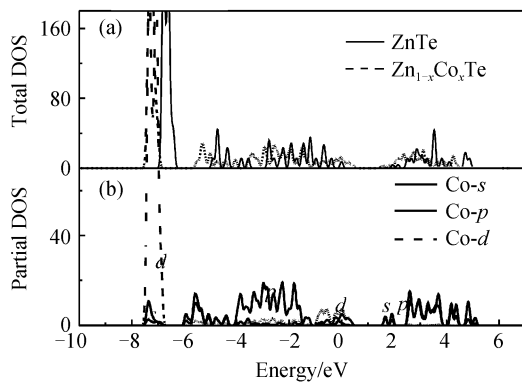


图 2 ZnTe 和 Co doped ZnTe 的电子态密度图(a), Co 的分态密度图(b),费米能级置为 0

Fig. 2 Total DOS of ZnTe and Co doped ZnTe(a), and the partial DOS of Co, Fermi energy is set to zero

表 2 给出了掺 Co 前后体系的带隙宽度. 本征 ZnTe 带隙为 1.95 eV, 该计算值比实验值<sup>[9]</sup>约小,这是由于密度泛函理论框架决定的,文献中已多有报道. 体系掺 Co 后,带隙宽度减小为 1.18 eV.

表 2 ZnTe 和 Co doped ZnTe 的带隙宽

带隙 (eV)	ZnTe	Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Te
计算值	1.95	1.18
实验值 <sup>[9]</sup>	2.39	-

最后研究掺 Co 对体系光学性质的影响. 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,本文选取吸收系数和复介电函数来表述体系的光学性质. 图 3 为掺杂前后的吸收峰图. 可以明显看到,在短波长区域(250 nm)掺杂前后的吸收峰基本相似;260~600 nm 范围掺杂的吸收峰下降较显著;600 nm 后吸收峰明显向长波方向延展. 很显然,这个现象和掺杂后体系带隙变小的结果完全自治. 图 4 为掺杂前后的介电函数图. 图 4(a)为掺杂前后的介电实部图,图 4(b)为掺杂前后的介电虚部图. 可以看出,掺 Co 后的体系介电函数实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  都发生了急剧变化,尤其在低能端(2 eV 以下)更为明显. 掺杂后介电函数虚部对应的吸收边从 1.95 eV 红移至 1.18 eV,该结论和前面计算所得带隙宽度变窄相

吻合,和图 3 吸收峰向长波方向扩展的结论也完全一致.

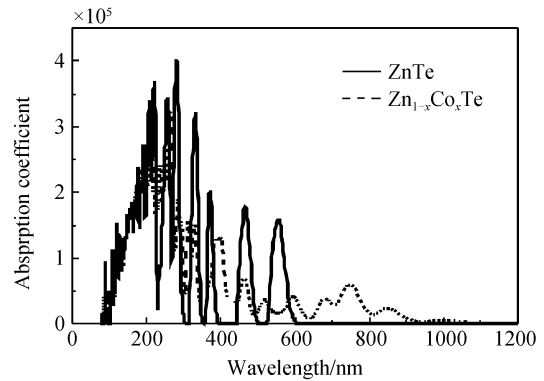


图 3 ZnTe 和 Co doped ZnTe 的吸收峰图

Fig. 3 The absorption coefficient of ZnTe and Co doped ZnTe

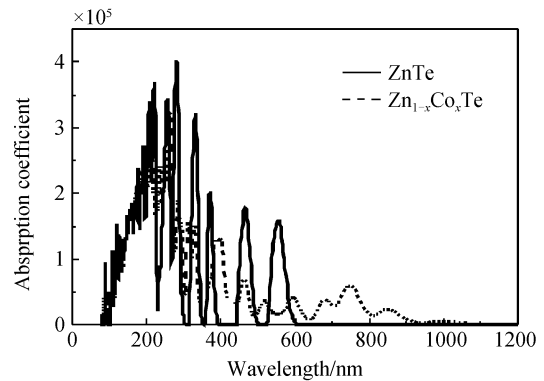


图 4 ZnTe 和 Co doped ZnTe 的介电函数实部图(a), 介电函数虚部图(b)

Fig. 4 The real number part (a) and imaginary number part (b) of complex dielectric indexes of ZnTe and Co doped ZnTe

### 3 结论

本文应用基于密度泛函理论的第一性原理计算了 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Te 的能量、几何结构、电子态密度和吸收系数、介电函数等. 计算发现,Co 原子掺入 ZnTe 晶格常量减小,导致晶格畸变;分析了电子态密度图,结果表明带隙变窄;计算了吸收系数,结果表明吸收峰展宽至长波区域.

#### 参考文献

- [1] KIM J S, KIM H M, Park H L, *et al.* Growth and optical characterization of single quantum well structure of submonolayer ZnS/ZnTe [J]. *Solid State Communications*, 2006, **137** (3): 115-119.
  - [2] ERLACHER A, AMBRICO M, PERNA G. Absorption and photoconductivity properties of ZnTe thin films formed by pulsed-laser deposition on glass [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **248** (1-4): 402-405.
  - [3] LIU Ting-yu, ZHANG Qi-ren, ZHUANG Song-lin. Simulation of the optical properties for the perfect PbWO<sub>4</sub> single crystal[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34** (8): 1241-1244.
- 刘廷禹, 张启仁, 庄松林. 无缺陷 PbWO<sub>4</sub> 晶体光学性质的模拟

- 计算[J]. 光子学报, 2005, **34** (8): 1241-1244.
- [4] ZOU Kuai-sheng, LU Min, LI Wei-nan, *et al.* Absorption and luminescence properties of  $\text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$ -codoped Lithium silicate glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33** (7): 842-845.  
邹快盛, 陆敏, 李玮楠, 等. 钇铽共掺锂硅酸盐玻璃的光谱性质 [J]. 光子学报, 2004, **33** (7): 842-845.
- [5] KRESSE G, HAFNER J. Abinitio molecular-dynamics simulation of the liquid metal amorphous semiconductor transition in germanium [J]. *Physical Review B*, 1994, **49** (20): 14251-14269.
- [6] KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758-1775.
- [7] McMURDIE H F. Standard X-Ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship [J]. *Powder Diffraction*, 1986, **1** (4): 334-345.
- [8] YE H C Y, LU Z W, FROYEN S, *et al.* Zinc-blende - wurtzite polytypism in semiconductors [J]. *Physical Review B*, 1992, **46** (16): 10086-10097.
- [9] TRAN T K, PANK W, TONG W, *et al.* Photoluminescence properties of ZnS epilayers [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, **81**(6): 2803-2809.

## First-Principles Study of Electronic and Optical Properties of Co doped ZnTe

HU Xiao-qiang<sup>1</sup>, LEI Yu<sup>2</sup>, LIU Guo-dong<sup>1</sup>, WANG Sheng-qian<sup>1</sup>, XIONG Zhi-hua<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Communication and Electron, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China )

(<sup>2</sup> Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Science, Nanchang 330029, China)

Received date: 2006-11-09

**Abstract:** The ground state total energy, structure, electronic and optical properties of zinc blende ZnTe and ZnTe : Co are studied from Density Functional Theory (DFT) based first principle calculations. It shows that the Co doped ZnTe have a smaller lattice constant and the local crystal structural changes around the Co atoms in the lattice. The density of states (DOS) is calculated, which reveals the energy gap is reduced. The absorption coefficients and the complex dielectric functions  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$  are calculated, and the results show that for the Co doped ZnTe, the absorption peaks at the high wavelength area are not as sharp and distinct as the undoped one, and the absorption ranges are extended to even higher wavelength area.

**Key words:** Optoelectronics; Electronic properties; Optical properties; First-principles;  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$



**HU Xiao-qiang** male, an associate professor, a native of Jiangxi province. His main interest is in the fields of optical material design and calculation.