文章编号：1000-5773(2003)01-0065-04

ZnS掺Mn的电子结构研究*

沈汉鑫[1]，沈耀文[2]

(1.龙岩师范高等专科学校计算机系，福建龙岩 364000；
2.厦门大学物理系，福建厦门 361005)

摘要：用自旋极化的LSD-LMTO(Local-Spin-Density Linear Muffin-Tin-Orbital Method)方法，对ZnS掺入Mn发光中心的电子结构进行了大型超原胞模拟计算。在自洽收敛的条件下，先对纯ZnS调节计算参数(原子球、空球占空比)，使计算的带隙E_g=3.23 eV；然后用原子球替代方式自洽计算杂质密度在E_g中的相对位置，模拟计算了在六角结构ZnS中掺入不同浓度的Mn杂质后有关的杂质能级在E_g中的相对位置。计算结果表明：(1) 单个缺陷的杂质能级性质与配位场理论结果相符合，直接用杂质态密度来表示；(2) 掺入杂质的浓度对杂质能级位置的影响不大，这与实验结果相一致。

关键词：超原胞；杂质能级；发光中心

中图分类号：O482.3 **文献标识码**：A

1 引 言

半导体纳米材料以其独特的物理性质引起了国内外的广泛关注，成为当今材料科学的研究热点之一[1~4]。特别是1994年，ZnS:Mn^{2+}纳米材料的出现，由于其发光寿命缩短5个数量级等[5]，引发了对其发光特性的探索[1]，但在能带结构计算方面研究比较少。早期，Podgomy[6]等人用非自洽的APW方法，以及de Groot用Cluster计算方法计算了Ⅱ-Ⅵ族掺Mn的能带结构，但他们间的计算结果相差很大；后来较准确的是S. H. Wei和Alex Zunger[7]采用LAPW方法计算Ⅱ-Ⅵ族掺Mn的能带结构，虽经多年研究，模拟计算的结果与实验结果仍相差较大[8]。本研究采用自旋极化的LMTO方法对ZnS掺入Mn的电子结构进行了大型超原胞模拟计算，确定其杂质能级在禁带宽度中的相对位置，探讨掺杂微粒中杂质离子与基质之间的相互作用。在此基础上，可进一步扩大超原胞模拟纳米ZnS:Mn^{2+}，探索其纳米材料的光物理性质。

2 计算方法与结构模型

局域密度泛函LDF方法(包括LSD-LMTO方法)[9]对物质的基态性质研究取得了较好的计算结果，但对激发态则有较大偏差，如与激发态有关的带隙E_g，计算值仅为实验值的30%～50%，故与光学性质有关的计算必须进行“带隙修正”。通常是把计算的E_g值直接“上移”到实验值，分析杂质能级在E_g中的相对位置，亦有其它修正方法。本研究利用LSD-LMTO超原胞方法本身具有的特点，用改变计算参数的方法(如原子球与“空球”的相对占空比，实际的效果是改变超原胞中电荷密度的分布)来扩大E_g值，本研究则采用调节计算参数的方法，使大型超原胞六角结构的ZnS的E_g=3.23 eV[10]，然后

* **收稿日期**：2002-02-07；**修回日期**：2002-06-18
基金项目：2002年福建省教育厅科技项目(JA02262)；龙岩师范高等专科学校自然科学研究项目(ZR3)
作者简介：沈汉鑫(1966—)，男，副教授.

再用原子替代方式自洽计算杂质态密度在 E_g 中的相对位置。用这一类方法对许多材料如 ZnS:Cu 和 ZnS:Cl 等的杂质能级的计算表明是合理的[10~14]。

在进行超原胞模拟计算的过程中,结构参数的设置是关键。一旦出现杂质,原则上超原胞中的所有同类原子将具有不同的电荷密度,必须对同类原子按其对杂质原子的距离与对称性进行合理分类,才能在适当增加计算量的条件下取得合理的计算结果,而且还可以提供结果可靠程度的判据。如计算所得的远离杂质中心的原子的净电荷应与基质中同种原子的净电荷相差不大,才能确保周期性边界条件对杂质中心的影响较小,使得计算结果可靠,否则还需要进一步扩大超原胞。

如何确定在掺杂情况下价带顶的相对位置,对研究杂质能级在 E_g 中的相对位置很重要。我们采用以纯 ZnS 中价带顶相对 Zn 中 d 态密度峰值的位置间距来确定 E_v 的位置,在掺杂情况下,远离杂质的 Zn 具有与纯 ZnS 同样的电荷密度,以其 d 态能级为参考来确定 E_v 位置。

在自然界中,ZnS 有闪锌矿和纤锌矿两种结构,但也有介于两者之间的多晶结构,我们选择纤锌矿 ZnS 进行计算。晶格常数是: $a=0.19097$ nm, $c/a=1.6328$。对于掺杂情形,为确保周期性边界条件,将原胞平面尺寸扩大 4 倍,层次为 8 倍的超元胞,共计 32 个原子以及 16 个“空球”。以 Mn 为杂质中心,S 和 Zn 按其与 Mn 的距离及对称性进行分类,这样 S、Zn 分别为 5 类,空球 2 类。随 Mn 个数增加,分类将适当调整。本文中的阳离子原子球和空球的半径均设置为 0.117546 nm,而阴离子原子球半径则为 0.18337 nm,自洽迭代的轨道基为:S($3s$,$3p$), Zn($4s$,$4p$,$3d$), Mn($4s$,$4p$,$3d$)。收敛叠代在超原胞不可约布里渊区的 6 个特殊 k 点进行,总能收敛要求在 5 mRy 之内。为了进一步探索不同的杂质浓度对其电子结构的影响,在研究中进一步扩大掺杂浓度,从 32 个原子中掺入 1 个 Mn、到掺入 4 个 Mn,并分别进行了计算。

3 计算结果与分析

3.1 单杂质 $ZnS:Mn^{2+}$ 的电子结构

图 1 给出用 LMTO 方法计算出的 $ZnS:Mn^{2+}$ 超原胞的总态密度,以及 Mn、Zn、S 的分波态密度图。能量原点取在价带顶。价带中最高的尖峰结构来自锌 $3d$ 态,且明显高于其它峰,表明锌 $3d$ 态是高度局域的。另外由图中分波态密度的分析可得,硫 $3p$ 态构成价带顶,而导带底主要来自锌 $4s$ 态的贡献。计算所得的 ZnS 禁带宽度 $E_g=3.23$ eV,与实验值 3.66 eV[4,15] 相比偏小,这是局域密度理论的原因。为显示分波态密度的相对位置,故所有元素的分波态密度都放大 10 倍。特别是与 Mn 最近邻的 S 的 $3p$ 态与 Mn $3d$ 有类似的态密度分布,表明它们有强烈的杂化效果。而远离 Mn 的 S 原子的 $3p$ 则用 S′ 表示,与 Mn 的 $3d$ 有不同的分波态密度。

3.2 硫与杂质锰的电子结构

图 2 是杂质锰的 d 电子态密度和最靠近锰的硫 p 电子态密度分布图。从图中可以看到锰的 d 电子在禁带附近有几个峰值与硫的 p 电子的峰值相对应,这说明是锰的 $3d$ 电子与硫的 $3p$ 电子有强列的杂化的结果。有些峰值没有,反映锰与硫之间没有杂化效应。这是由于锰原子的 d 态(5 度)在晶体场中分裂为 T(3 度)和 E(2 度),其中仅 T 与近邻的硫的 T 态进行杂化,而 E 态则没有。很明显,图 2 与文献[8]中 Mn $_d$ 与 S $_p$ 晶场理论模型的分析(如图 3 所示)有相似之处。其中,图 3(a)和图 3(c)分别为锰的 $3d$ 电子与硫的 $3p$ 电子在晶体场中的分裂状态(三度简并 t 态和二度简并 e 态);图 3(b)是最后相互作用状态,方框图区域表示晶体能带区,A 和 B 分别表示 Mn 和 S,AB 则表示两者杂化后的能级位置。由于微晶中量子限域作用的增强,导致 S 的 T 轨道与 Mn^{2+} 离子的 T 轨道杂化效应的结果,而 Mn^{2+} 的 E 轨道则不变。

3.3 ZnS 掺杂 2～4 个 Mn 的电子结构

图 4 是 ZnS 掺入多个锰原子后的总态密度的情况,从图可见,随杂质浓度的变化,禁带中态密度变化不大,表明发光性质与锰浓度变化不大。其能级位置几乎不变,因此其性质也基本不变。与实验结

果[4,15]基本是一致的。其原因是锰与最近邻的硫相互作用是最主要的因素,对次邻的影响已很小。

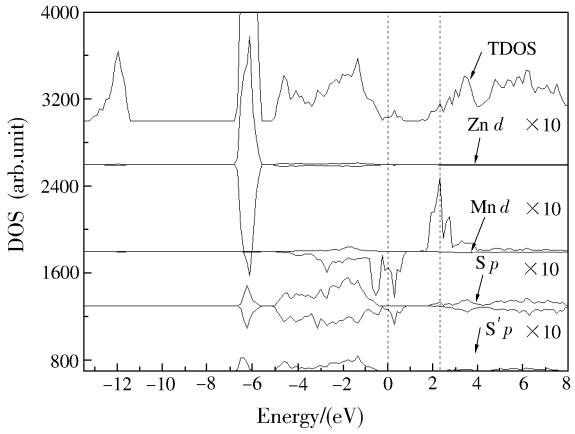


图 1　ZnS:Mn^{2+} 超原胞的总态密度以及 Mn、Zn、S 的分波态密度图

Fig. 1　Schematic diagram of the density of states (DOS) for Total, Mn, Zn, and S

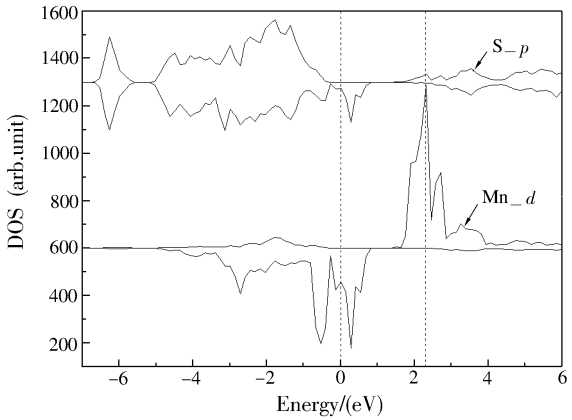


图 2　杂质锰的 3d 电子态密度和最靠近锰的硫 3p 电子态密度分布图

Fig. 2　Schematic diagram of the density of states (DOS) for Mn 3d impurity and S 3p near Mn

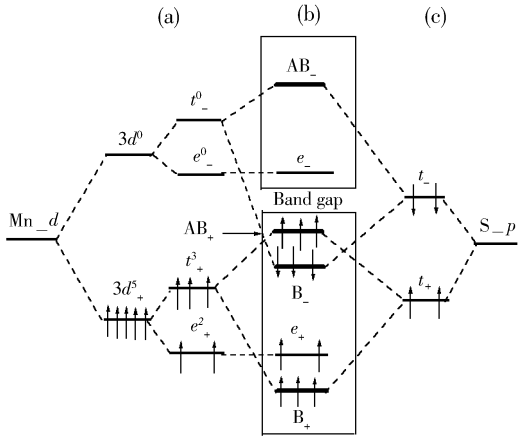


图 3　ZnS:Mn^{2+} 的 Mn d 电子与 S p 电子相互作用示意图

Fig. 3　Schematic diagram of the p-d-repulsion effects for ZnS:Mn^{2+}

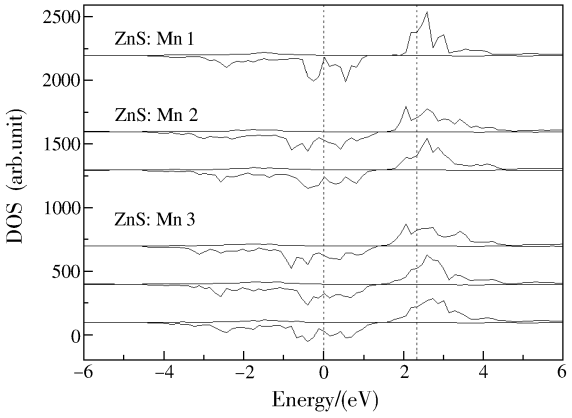


图 4　Mn 杂质态密度对比图

Fig. 4　Contrast diagram of the density of states (DOS) for Mn impurity

4　结　论

采用 LSD(Local-Spin-Density)的 LMTO 超原胞方法,给出了 ZnS:Mn^{2+} 的态密度和 Mn、Zn、S 的分波态态密度的分布,结果表明,我们用超原胞计算的结果与配位场的理论分析符合良好。并得出了从没有掺杂、掺杂 1 个、到掺杂 3 个和 4 个锰杂质对能级的影响不大的结果,这与实验结果[4,15]相吻合。

References:

[1]　Tetsuya Yamamoto, Seiichi Kishimoto, Seishi Iida. Control of Valence States for ZnS by Riple-Codoping Method [J]. Phys B, 2001, (308－310): 916－919.

[2]　Dinsmore A D, Hsu D S, Gray H F, et al. Mn-Doped ZnS Nanoparticles as Efficient Low-Voltage Cathodolumines-

cent Phosphors [J]. Appl Phys Lett,1999,75(6):802－804.

[3] Suyver J F,Bakker R,Meijerink A,et al. Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline ZnS:Mn^{2+} Layers [J]. Phys Stat Sol (B),2001,224(1):1307－1312.

[4] Zhu W Q,Zhang B X,Zhao W M,et al. Luminescence Properties of Nanocrystalline ZnS:Mn in SiO_2 Aerogels [J]. Acta Optica Sinica,2001,21(2):215－217. (in Chinese)
朱文清,张步新,赵伟明,等. SiO_2气凝胶中 ZnS：Mn 纳米微晶的发光性质 [J]. 光学学报,2001,21(2):215－217.

[5] Bhargava R,Gallagher D,Hong X,et al. Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS [J]. Phys Rev Lett,1994,72(3):416－419.

[6] Podgorny M,Oeskiewicz J. Electronic Structure of Antiferromagnetic MnTe [J]. J Phys C:Solid State Phys,1983,16:2547－2557.

[7] Wei S H,Zunger A. Total-Energy and Band-Structure Calculations for the Semimagnetic $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Semiconductor Alloy and Its Binary Constituents [J]. Phys Rev B,1987,35(5):2340－2365.

[8] Wei S H,Zunger A. Role of Metal *d* States in Ⅱ-Ⅵ Semiconductors [J]. Phys Rev B,1998,37(15):8958－8981.

[9] Andersen O K. Linear Method in Band Theory [J]. Phys Rev B,1975,12:3060－3083.

[10] Zhang Z P,Shen Y W,Xu W,et al. Electronic Structure of Equilibrium-State TiN_x Films [J]. Chin Phys Lett,1997,14(7):542－545.

[11] Zhang Z P,Wu C X,Shen Y W,et al. First-Principles Calculations of the AsGa Electronic Structures [J]. Commun Theor Phys,1998,30(4):503－506.

[12] Shen H X,Zhu Z Z,Huang M C. The Geometry and Electronic Properties of NiAl [J]. Acta Physical Sinica,2001,50(1):95－98. (in Chinese)
沈汉鑫,朱梓忠,黄美纯. NiAl 的几何与电子结构 [J]. 物理学报,2001,50(1):95－98.

[13] Cheng X L,Wang K M,Hu D. Investingation of Structures and Heat of Formation for RDX and Its Decomposition Products Using Molecular Orbital Method. Chinese Journal of High Pressure Physics,2001,15(2):151－154. (in Chinese)
程新路,王开明,胡 栋. 利用分子轨道法计算黑索金的生成热和分子结构 [J]. 高压物理学报,2001,15(2):151－154.

[14] Hu X Y,Zhang D L. Study on Lynamic Mechanism of Cellular Structure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2001,15(3):205－214. (in Chinese)
胡湘渝,张德良. 气相爆轰波沿胞格的动力学的机理研究 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):205－214.

[15] Yan K,Duan C K,Ma Y,et al. Discussion on the Mechanism of Photoluminescence of Nanocrystal ZnS:Mn^{2+} [J]. Chinese Journal of Luminescence,1998,19(1):8－13. (in Chinese)
闫 阔,段昌奎,马 义,等. 纳米晶体 ZnS:Mn^{2+} 发光寿命异常缩短机理的探讨 [J]. 发光学报,1998,19(1):8－13.

Study on Electronic Structure of ZnS:Mn^{2+}

SHEN Han-Xin[1],SHEN Yao-Wen[2]

(1. *Department of Computer,Longyan Teachers College,Longyan* 364000,*China*;
2. *Department of Physics,Xiamen University,Xiamen* 361005,*China*)

Abstract: The electronic structures of Mn^{2+} luminescence centers in Mn-doped ZnS are studied by using first-principles linear muffin-tin-orbital method combining atomic sphere approximation. The calculated results for ZnS:Mn^{2+} show that the property of impurity energy level for single bug satisfies the theory of crystal potential field,and the influence of impurity energy level caused by concentration of impurity is not evident,which is consistents with the experiment results.

Key words: super cell;impurity energy level;luminescence centers