文章编号：1000-5773(2006)01-0056-05

第一性原理研究 ZnS 掺 V 的光学性质和电子结构*

何开华[1,2]，余 飞[2,3]，姬广富[2]，颜其礼[3]，郑澍奎[4]

（1. 中国地质大学数学与物理学院，湖北武汉 430074；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所，四川绵阳 621900；
3. 四川师范大学固体物理研究所，四川成都 610066；
4. 西华大学建筑与土木工程系，四川成都 610039）

摘要：运用密度泛函平面波赝势方法（PWP）和广义梯度近似（GGA），对替代式掺杂钒（V）的闪锌矿（ZnS）的超晶胞电子结构进行了计算。研究了 ZnS 掺杂的光学性质及其电子结构，通过分析发现，光吸收的计算结果与运用配位场理论得到的计算结果以及实验数据符合较好；同时还对引入杂质前后电子结构的异同以及价键的一些性质进行了对比分析：因为杂质 V 的引入，态密度出现了几个新的峰，并且本体能带向低能方向偏移了大约 2.5 eV，V 所带正电荷为 0.28，比任何一类 Zn 原子都要小，S—V 键的共价性最强、键长最短。

关键词：超晶胞；杂质；光学性质
中图分类号：O472；O73 **文献标识码**：A

1 引 言

掺有过渡金属离子的 ZnS 是重要的Ⅱ-Ⅵ族半导体材料，作为发光二极管和激光器件的活性物质，近几年来倍受人们的关注[1-3]。研究该晶体的光学性质和电子结构，可为半导体新材料的开发提供理论依据和实验指导。目前对 ZnS 半导体的理论研究多是关于体态和其表面性质的报道[4-7]，而采用第一性原理研究掺杂半导体材料的光学性质和电子结构还鲜见报道[8-9]。

本工作尝试用平面波赝势方法（PWP）对闪锌矿结构的 ZnS 晶体掺入杂质钒（V）进行了超原胞处理，确定了其杂质能级在禁带宽度中的相对位置，并探讨了掺杂微粒中杂质粒子与基质之间的相互作用，研究了 ZnS 晶体在掺杂前后的光学性质。

2 计算方法和模型

本工作的计算基于平面波基组的赝势（PWP）从头算方法。对本体和掺杂后的 ZnS 超原胞（2×1×1）进行几何优化，交换-关联能用广义梯度近似（GGA）[10]来描述，为确保计算速度并能满足足够的精度，在计算 ZnS 本体时平面波截止能量（Cutoff Energy）取 400 eV，掺 V 后的超晶胞取 285 eV，K 网格（K-mesh）的大小都为 4×4×4，保证了体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛。原子间的相互作用力的收敛标准是 0.005 eV/nm，能量的收敛标准是 20 μeV/atom。参与计算的价态电子：S 为 $3s^2 3p^4$，V 为 $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$，Zn 为 $3d^{10} 4s^2$。

ZnS 体相有闪锌矿结构和纤维矿结构，本工作中取闪锌矿结构来计算，其空间群为 $F\text{-}43M$(216)，

* **收稿日期**：2004-11-09；**修回日期**：2005-03-18
基金项目：中国工程物理研究院科学基金资助项目(20030103)
作者简介：何开华(1978—)，男，硕士研究生. E-mail：he23981006@126.com
通讯作者：姬广富，男，博士，副研究员. E-mail：cyfjkf@caep.ac.cn

在体对角线的1/4处为S原子,八个角和六个面心为 Zn 原子,每个晶胞内含有 4 个 Zn 原子和 4 个 S 原子,晶格常数为 0.540 93 nm。计算时超原胞为最低对称($P1$),并取 2×1×1 的超原胞(见图 1)。掺杂时,V 原子直接取代处于[0.5, 0.5, 0.5]的 Zn 原子。

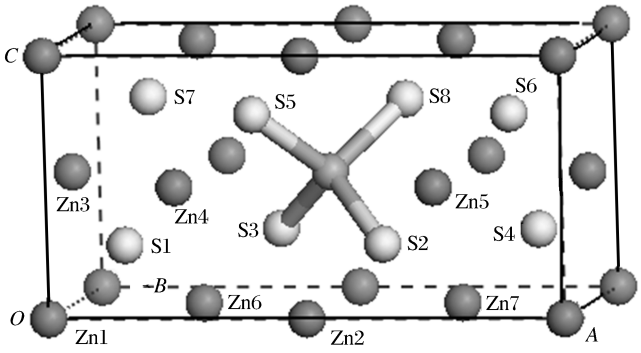


图 1　ZnS 掺 V 的 2×1×1 超晶胞结构图

Fig. 1　The supercell (2×1×1) of ZnS+V

掺杂前后最大的差别在于对原子的处理上。在本体结构中,同种原子在晶格中是完全等同的;而在掺杂后的超原胞中,同种原子具有不同的态密度,所以有必要对各种原子进行合理分类。文献[9,11]认为,远离杂质中心的原子的净电荷与基质中同种原子的净电荷应相差不大,才能确保周期性边界条件对杂质中心的影响较小,否则还需要进一步扩大超原胞。在本工作中将 S 分为两类:和 V 直接成键的 4 个 S 原子为一类(图 1 中标记为 S2、S3、S5、S8),其它的 4 个为一类(图 1 中标记为 S1、S4、S6、S7)。Zn 原子分成四类:处于超晶胞顶角上的为第Ⅰ类(图 1 种标记为 Zn1),处于 OA 方向上中点的 Zn 原子为第Ⅱ类(标记为 Zn2),处于 OBC 面及其平行面面心的 Zn 原子(标记为 Zn3)为第Ⅲ类,其它的 Zn 原子(标记为 Zn4、Zn5、Zn6、Zn7)为第Ⅳ类。

3　结果与讨论

3.1　ZnS 掺 V 的光学性质

图 2(a)和图 2(b)给出了 ZnS 本体和掺 V 后的介电函数虚部,图 2(c)是计算得到的超晶胞的光吸收系数和波数的关系。对比图 2(a)和图 2(b)可清楚地看到,掺入 V 后,在 0～1.95 eV 之间也出现了一个尖峰,且在 1.95～10 eV 之间的峰值有一向低能方向的微小偏移,峰值也有所降低,在 37.5～40 eV 之间还有一微弱的峰,这些现象可以从电子态密度图(图 3)和能带结构上得到解释:在 0～1.95 eV 之间的峰是因为掺入 V 的 3d 态电子引起的,从电子态密度图中可看到,由于杂质的引入,引起了能带的偏移,所以在1.95～10 eV之间的介电峰值也有偏移。处在价带－38 eV附近的是V的3p电子,我们认

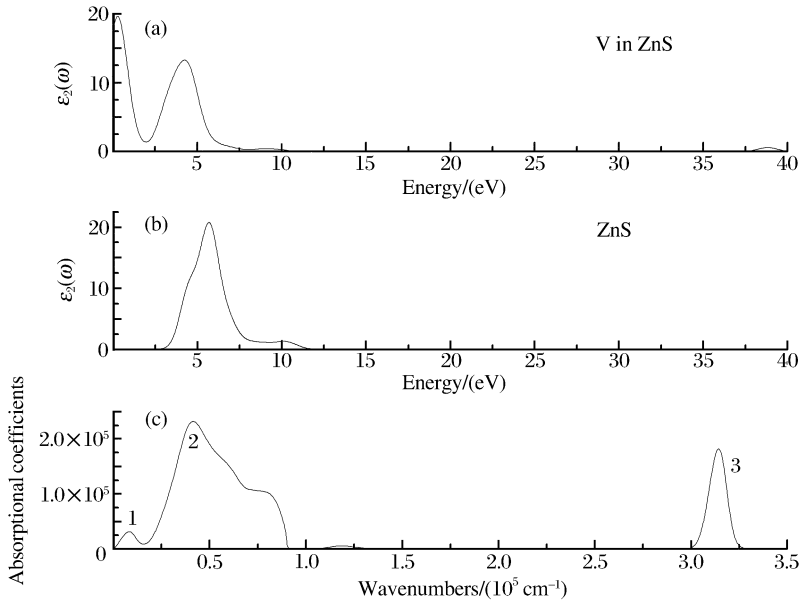


图 2　(a) ZnS 掺 V 的介电虚部;(b) ZnS 的介电虚部;(c) ZnS 掺 V 的吸收系数与波数的关系图

Fig. 2　(a) The imaginary part of dielectric function of V in ZnS; (b) The imaginary part of dielectric function of ZnS; (c) The relation of absorptional coefficients versus wavenumbers of V in ZnS

为，出现在 37.5～40 eV 之间的微弱峰对应着 V 的 3p 电子向导带底部跃迁。图 2(c)中有三个明显的吸收峰，分别标记为峰 1、峰 2 和峰 3。峰 1 的吸收系数比较小，峰值对应的波数为 8 380 cm^{-1}。这一值与运用配位场理论计算的 $d-d$ 跃迁谱中的光谱项 $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(et)$(8 678 cm^{-1})符合得较好，在 S. W. Biernack等[3]的实验工作中，报道了在 9 000 cm^{-1} 出现了吸收现象，考虑到计算中存在一些未能考虑到的因素以及密度泛函理论本身在处理能带方面的误差[12]，本工作的计算值与配位场理论计算值以及实验数据均能符合较好。峰 2 和峰 3 的峰值已超过可见光的范围，处在紫外与远紫外区域，其吸收系数较大，这时用配位场理论计算得到的波谱项 $^3A_2 \rightarrow {}^1E_1(t^2)$、$^3A_2 \rightarrow {}^3T_2(t^2)$、$^3A_2 \rightarrow {}^1A_1(t^2)$均包含在峰 2 中。

3.2 ZnS 掺 V 的电子结构

图 3 给出了采用平面波赝势方法计算得到的 ZnS 体态和 ZnS 掺 V 的超晶胞总电子态密度，以及各原子的分电子态密度。为进行比较，图中 E_f 取作为 0 eV。价带中最高的尖峰来自 Zn 的 3d 态电子，且明显比其它峰高出很多，这表明 Zn 的 3d 态是高度局域的。由图中的电子态密度可知，S 的 3p 态分布的能量范围比较广并且构成价了带顶，而导带的主要贡献来自 Zn 的 4s 态电子。通过对各分电子态密度的分析，发现引入杂质后，S 和 Zn 的分电子态密度的峰值都存在向右的微小位移，大约为 2.5 eV。同时在－38 eV 和－64 eV 位置出现了两个新的峰值，分别对应 V 的 3p 态和 3s 态，而 V 的 3d 态电子则处在 ZnS 本体的禁带中。

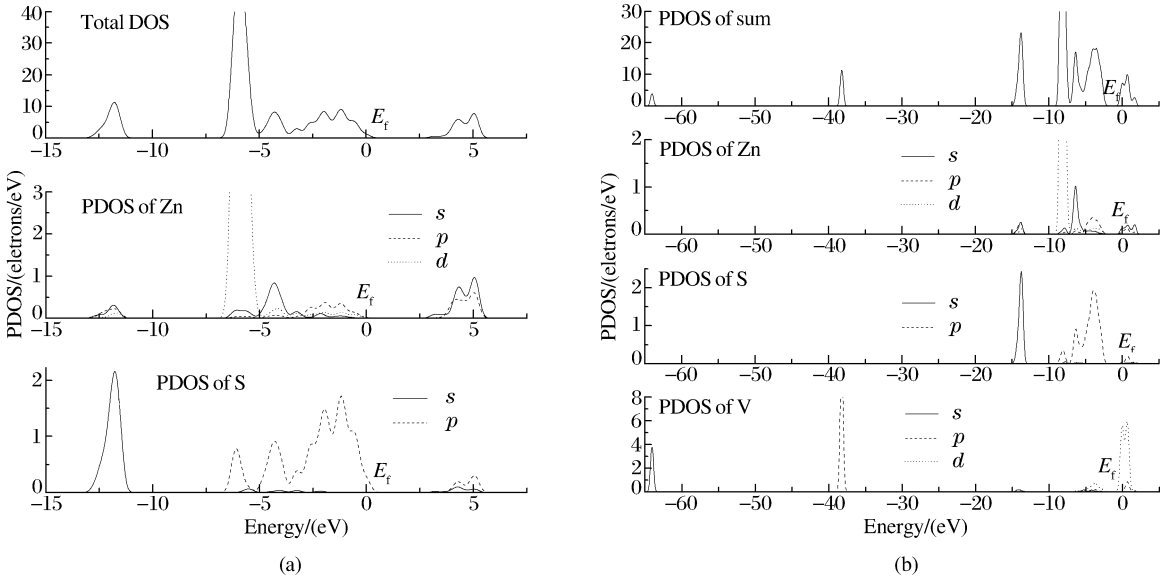


图 3 (a) 体态 ZnS 的态密度图；(b) ZnS 掺杂 V 超晶胞的态密度图

Fig. 3 (a) The figure of the density of states for ZnS; (b) The figure of the density of states for V in ZnS supercell

表 1 中详细给出了各种原子的 Mulliken 价态电子分布情况。由表 1 容易发现，同种原子有不同的分布情况，这与原子所处的位置有关。紧邻杂质中心的 4 个 S 原子的电荷的绝对值要比远离杂质中心的 4 个 S 原子小，而 V 所带正电荷为 0.28，比任何一类 Zn 原子都要小，这说明 V 的电负性比 Zn 大，而更难失去电子。由表 1 结合图 1 还可见，处于八个角上和 OA 方向中点上的 Zn 原子的正电荷最小，而处于 OBC 面及其对称位置处的 Zn 原子的正电荷最大。还可以用计算得到的沿键方向重叠布居来判断各种价键的离子性或共价性的强弱。高的重叠布居值说明此键是共价键，而较低的重叠布居值说明是离子相互作用。重叠布居值的增加，则键的共价性增强。从表 1 中可以看到，所有的键既含离子性又有共价性。SⅡ—V 键的共价性最强，且键长最短，而 SⅡ—ZnⅣ 键的共价性最弱。在 SⅠ—ZnⅣ 和 SⅡ—ZnⅣ 这两类键中，对应着两个不同的键长，这是因为杂质的引入，出现了相对本体位置的微小偏移，但这偏移对分析态密度影响不大。

表 1　ZnS 掺杂 V 中各原子的电子分布情况

Table 1　The electron population of each atom of V in ZnS supercell

Species	Ion	*s*	*p*	*d*	Total	Charge
S	1,4,6,7(Ⅰ)	1.83	4.65		6.48	−0.48
	2,3,5,8(Ⅱ)	1.83	4.62		6.44	−0.44
V	1	2.46	6.40	3.86	12.72	0.28
Zn	1(Ⅰ)	0.60	0.94	9.98	11.52	0.48
	2(Ⅱ)	0.59	0.95	9.98	11.52	0.48
	3(Ⅲ)	0.60	0.95	9.98	11.54	0.46
	4,5,6,7(Ⅳ)	0.58	0.94	9.98	11.50	0.50

Bond	SⅡ—V	SⅠ—ZnⅣ	SⅠ—ZnⅠ	SⅠ—ZnⅢ	SⅡ—ZnⅣ	SⅡ—ZnⅡ
Population	0.51	0.46	0.46	0.47	0.42	0.43
Length/(nm)	0.236 470	0.239 102 0.239 100	0.239 449	0.239 612	0.241 009 0.241 013	0.241 067

4　结　论

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法(PWP)和广义梯度近似(GGA),对替代式掺入单个原子杂质 V 的闪锌矿(ZnS)的超晶胞电子结构进行了计算。研究了其掺杂前后的光学性质,结果与运用配位场理论得到的计算结果以及实验数据符合较好;另外还对比分析了引入杂质前后电子结构的异同,发现因为杂质 V 的引入,出现了几个新的态密度峰,并且本体能带向低能方向偏移了大约 2.5 eV;最后给出超晶胞的 Mulliken 电荷分布和沿键方向的重叠布居,V 所带正电荷为 0.28,比任何一类 Zn 原子都要小,S—V 键的共价性最强,键长最短。

References:

[1] Bevilacqua G, Martinell L, Vogel E E. Jahn-Teller Effect and the Luminescence Spectra of V^{2+} in ZnS and ZnSe [J]. Phys Rev B, 2002, 66: 1553381-1553385.

[2] Fazzio M, Caldas J, Zunger A. Many-Electron Multiplet Effects in the Spectra of 3*d* Impurities in Heteropolar Semiconductors [J]. Phys Rev B, 1984, 30: 3430-3455.

[3] Biernacki S W, Roussos G, Schulz H J. The Luminescence of V^{2+} (d^3) and V^{3+} (d^2) Ions in ZnS and an Advanced Interpretation of Their Excitation Levels [J]. J Phys C(Solid State Phys), 1988, 21: 5615-5630.

[4] Ban D Y, Zhang H F, Li Y P, et al. A Study of the Electronic Structure of ZnS(111) [J]. Acta Physica Sinica, 1996, 45(9): 1526-1535. (in Chinese)
班大雁,张海峰,李永平,等. ZnS(111) 表面电子结构研究 [J]. 物理学报, 1996, 45(9): 1526-1535.

[5] Zakharov O, Rubio A, Blasé X, et al. Quasiparticle Band Structures of Six Ⅱ-Ⅵ Compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe [J]. Phys Rev B, 1994, 50: 10780-10787.

[6] Wang Y R, Duke C B. Atomic and Electronic Structure of ZnS Cleavage Surfaces [J]. Phys Rev B, 1987, 36: 2763-2769.

[7] Jin G R, Liu W M. Collapse and Revivals of Exciton Emission in a Semiconductor Microcavity: Detuning and Phase-Space Filling Effects [J]. Phys Rev B, 2004, 70: 0138031-0138036.

[8] Watanabe S, Kamimura H. First-Principles Calculations of Multiplet Structures of Transition Metal Deep Impurities in Ⅱ-Ⅵ and Ⅲ-Ⅴ Semiconductors [J]. Mater Sci Eng B, 1989, 3: 313-324.

[9] Shen H X, Shen Y W. Study on Electronic Structure of ZnS: Mn^{2+} [J]. Chinese Joural of High Pressure Physics, 2003, 17(1): 65-68. (in Chinese)
沈汉鑫, 沈耀文. ZnS 掺 Mn 的电子结构研究 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(1): 65-68.

[10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865-3868.

[11] Shen Y W, Kang J Y. *Ab Initio* Calculation of the Electronic Structure of Carbon and Oxygen Impurities in GaN [J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51(3): 645-648. (in Chinese)
沈耀文, 康俊勇. GaN 中与 C 和 O 有关的杂质能级第一性原理计算 [J]. 物理学报, 2002, 51(3): 645-648.

[12] Milman V, Warren M C. Elasticity of Hexagonal BeO [J]. J Phys Condens Matter, 2001, 13: 241-251.

Study of Optical Properties and Electronic Structure of V in ZnS by First Principles

HE Kai-Hua[1,2], YU Fei[2,3], JI Guang-Fu[2], YAN Qi-Li[3], ZHENG Shu-Kui[4]

(1. *College of Mathematics and Physics, China University of Geosciences, Wuhan* 430074, *China*;
2. *Institute of Fluid Physics CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
3. *Institute of Solid States, Sichuan Normal University, Chengdu* 610066, *China*;
4. *Department of Architecture, Xihua University, Chengdu* 610039, *China*)

Abstract: The optical properties and electrical structure of V in ZnS supercell have been computed by means of plane wave pseudo-potential method(PWP) with generalized gradient approximation(GGA). The calculated optical property is in consist with the values calculated by the theory of crystal field and with the experiment results. By importing impurity, the energy level has a shift about −2.5 eV. The Mulliken charge of V is 0.28, which is smaller than every kind of Zn, and the covalency of bond S—V is strongest than other bonds, and the length is the shortest.

Key words: supercell; impurity; optical property