文章编号:1000-5773(2010)06-0449-06

# Mn、Fe 掺杂 ZnS 的第一性原理计算*

李胜旨[1],刘锦超[1,2],杨向东[1],郭艳锋[1],许海全[2]

(1. 四川大学原子与分子物理研究所,四川成都 610065;
2. 成都金博士科技有限公司,四川成都 610065)

**摘要**:采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法,计算了闪锌矿结构的纯净 ZnS、Mn 掺杂 ZnS 和 Fe 掺杂 ZnS 的电子结构和光学性质,分析了掺杂对 ZnS 晶体的能带结构、电子态密度、光学吸收系数的影响。计算结果表明:掺杂体系费米能级附近的电子态密度主要来源于 Mn 3*d*,Fe 3*d* 态电子的贡献;Mn、Fe 掺杂情况下的光吸收谱均向低能级方向移动且在低能端形成新的吸收峰,红移效应明显。

**关键词**:密度泛函理论(DFT);第一性原理;掺杂;光学性质
**中图分类号**:O649;O471 **文献标识码**:A

## 1 引 言

ZnS 是一种新型的Ⅱ-Ⅵ族直接带隙宽禁带半导体材料,具有闪锌矿和钎锌矿两种结构,室温下的稳定相为闪锌矿结构[1]。闪锌矿结构的 ZnS 在室温下的禁带宽度达 3.7 eV[2],具有良好的红外透过性、荧光效应和电致发光功能等光物理特性,已广泛应用于阴极射线管、场发射显示器、红外窗口和电致发光器件等领域[3-4]。但是纯净的 ZnS 由于其材料自身的一些局限和缺陷,阻碍了对其的进一步研究。譬如,纯净 ZnS 由于自身电阻偏高,在使用过程中,特别是在低激发状态下,表面会积累大量电荷,产生屏蔽作用,从而影响了其发光性能[5]。实验发现,在纯净的 ZnS 中适当掺杂一些其它元素可以改善其光学性能。例如,在纯净的 ZnS 中掺杂入少量的 Mn[6]、Fe[6-7]、Ni[8],能改变 ZnS 吸收和发射的光谱范围,使材料具有多种色彩和发射光强度,从而提高了材料的发光性能。然而关于 Mn、Fe 掺杂 ZnS 的电子结构和光学性质的理论计算和分析却少有报道。本研究利用第一性原理赝势方法,计算了 Mn、Fe 掺杂对 ZnS 的电子结构和光学性质的影响,并进行了仔细的分析,以期能为实验工作者提供理论参考。

## 2 模型构建与计算方法

### 2.1 模型构建

本研究计算所选用的结构模型为室温下的稳定相(面心立方闪锌矿结构),属于 $F43m$(216)空间群,晶格常数为 $a=b=c=0.5409$ nm,$\alpha=\beta=\gamma=90°$。文中计算所用模型为 2×2×2 的超晶胞,即在原胞的 $a$ 方向、$b$ 方向和 $c$ 方向分别扩展 2 倍。两种掺杂方式均为替代超晶胞中心的 1 个 Zn 原子,图 1 为 Fe 掺杂 ZnS 的超晶胞(2×2×2)模型图,图中 1 个 Fe 原子取代 1 个 Zn 原子。

### 2.2 计算方法

计算采用基于密度泛函理论(DFT)的 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)程序包

* **收稿日期**:2009-10-28;**修回日期**:2010-03-01
**基金项目**:国家科技支撑计划项目(2007ABAD50B00)
**作者简介**:李胜旨(1985—),男,硕士研究生,主要从事材料物性计算的研究. E-mail:lsz1009h@yahoo.cn
**通讯作者**:刘锦超(1956—),男,博士,教授,主要从事材料物性计算以及分子动力学模拟的研究. E-mail:jliu@scu.edu.cn

完成，交换-关联能采用 GGA-PBE 近似方法，电子波函数通过一个平面波基矢组展开，为尽量减少平面波基矢个数，本研究采用了超软赝势（Ultra-Soft Pseudopotential，USP）[9]来描述离子实与价电子之间的相互作用势。在倒易的 $k$ 空间中，平面波截止能选取 $E_{cut}=400$ eV，系统总能和电荷密度在 Brillouin区的积分计算采用 Monkhorst-Pack 方案，选取 $k$ 网格点为 $4\times4\times4$，以保证体系能量和构型在准完备的平面波基水平上收敛。在自洽场运算中，采用了 Pulay 密度混合法，自洽场设为 2 μeV/atom。单原子的能量收敛标准设为 20 μeV/atom；原子间相互作用力不大于 0.5 eV/nm；晶体的内应力不大于 0.1 GPa；原子的最大位移收敛标准设为 0.2 pm，不考虑自旋-轨道耦合，选取的电子组态为：Zn $3d^{10}4s^2$，S $3s^23p^4$，Fe $3d^64s^2$，Mn $3d^54s^2$。为了得到稳定精确的计算结果，先优化晶胞结构，得到平衡的晶格常数后，再优化其内坐标，在此基础上计算电子结构性质和光学性质。

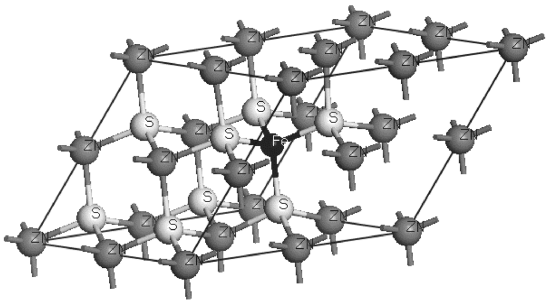



图 1 1 个 Zn 原子被 1 个 Fe 原子取代后的 ZnS 超晶胞结构

Fig. 1 Crystal structure for ZnS supercell with a Zn atom replaced by a Fe atom

## 3 结果与讨论

### 3.1 纯净 ZnS 的电子结构

为了获得 ZnS 基态的晶格属性，确定晶格常数 $a$ 和 $c$，对 ZnS 超原胞进行了结构优化，经过优化后得出计算所用的面心立方闪锌矿结构的 ZnS 晶体的晶格常数为 $a=c=0.5431$ nm，这和 Lee 等人理论计算得出的 $a=c=0.5436$ nm[10]以及 Ves 等人实验得出的晶格常数 $a=c=0.5413$ nm[11]非常接近，这说明我们选取的结构是非常合适的。

为了便于分析掺杂对 ZnS 体相电子结构的影响，首先计算了纯净 ZnS 晶体的电子结构和态密度分布，如图 2、图 3 所示，图中零点为费米能级。从图 2 和图 3 可以看出，ZnS 的价带基本上可以分为两个区域：即 −6.21～−4.5 eV 的下价带区和 −4.5～0 eV 的上价带区。由图 3 和图 4 可以看出，ZnS 的上价带主要由 S 3$p$ 态贡献；而下价带主要来自 Zn 3$d$ 态，对于由 S 3$s$ 态贡献的在 −12 eV 的价带部分，由于与其它两个价带之间的相互作用较弱，将不做讨论。对于导带部分，主要来源于 Zn 4$s$ 态的贡献，且电子有明显的从 Zn 4$s$ 态向 S 3$p$ 态跃迁的过程，引起了 S 位置局域态密度的引力中心向低能级方向移动，从而表明纯净的 ZnS 是一个离子性较强而共价键较弱的混合键金属硫化物半导体材料。

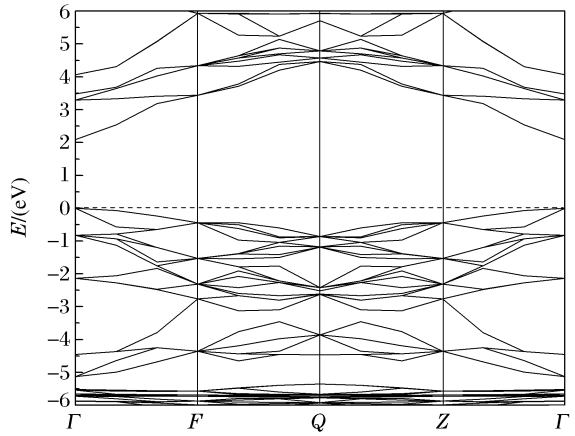



图 2 纯净 ZnS 的能带结构

Fig. 2 Energy band structures of pure ZnS

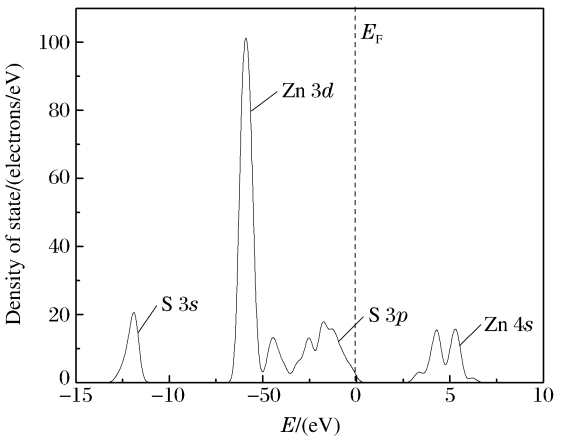



图 3 纯净 ZnS 的总态密度

Fig. 3 Total density of states for pure ZnS

本研究通过计算得出纯净 ZnS 的带隙值为 2.09 eV,这与 Rabah 等人理论得出的 2.30 eV[12] 以及 Khenata 等人理论得出的 2.16 eV[13] 非常相近,但和 Geng 等人得出的实验结果 3.5～3.7 eV[14] 相比偏低,这主要是由于广义梯度近似(GGA)与局域密度近似(LDA)都存在带隙计算值偏低的普遍性问题[15]。对于 ZnS 晶体而言主要是因为计算过程中过高估计了 Zn 3*d* 的能量,造成 Zn 3*d* 与 S 3*p* 之间的相互作用增大,从而导致了价带宽度增大,带隙偏低,但是这并不影响对 ZnS 电子结构的理论分析。从能带图 2 中可以看出,ZnS 是一种直接禁带半导体材料,价带顶和导带底均位于 Brillouin 区的 $\Gamma$ 点处。对于来源于 Zn 3*d* 态的下价带部分能级变化非常缓慢,而 S 3*p* 态贡献的上价带部分相对于导带底却比较平滑,因而价带空穴具有较大的有效质量,这或许是实现 ZnS 晶体 p 型掺杂困难的主要原因之一。

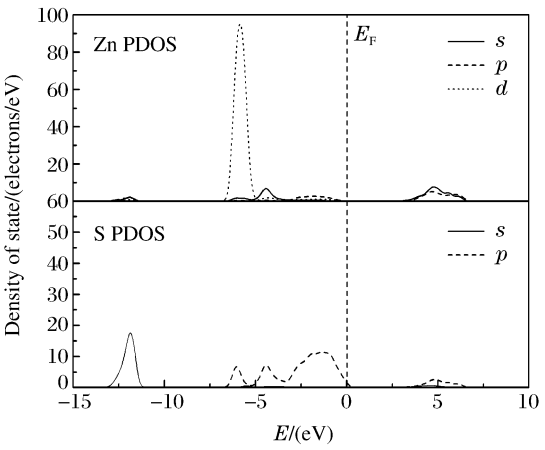



图 4　纯净 ZnS 中 Zn、S 的分波态密度

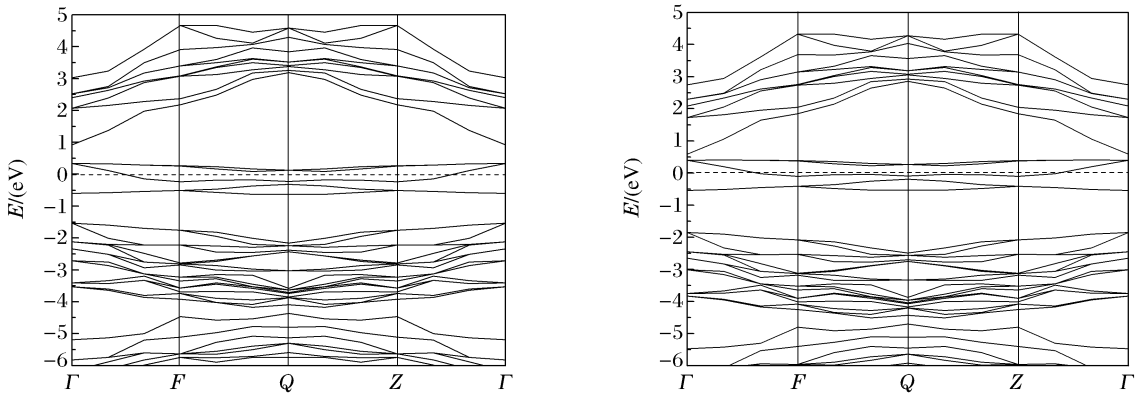
Fig. 4　Partial density of states for Zn and S in pure ZnS

## 3.2　掺杂计算结果与讨论

### 3.2.1　Fe,Mn 掺杂后的电子结构

图 5 和图 6 分别为掺杂后 ZnS 的能带结构和总态密度,对比纯净 ZnS 的能带图可以发现,两种掺杂体系下的能级结构都发生了分裂(如图 5 的 *F* 点和 *Z* 点所示)。这要归因于杂质离子取代了 $Zn^{2+}$ 的位置,在周围 4 个 S 原子的晶体场作用下,杂质离子五重简并的 3*d* 轨道分裂为两组:$3d\varepsilon$[d(*xy*),d(*yz*),d(*zx*)]和$3d\gamma$[d($3z^2-r^2$),d($x^2-y^2$)]。$3d\varepsilon$ 与价带相互作用形成键态(Bonding State),与导带则形成反键态(Anti-Bonding),$3d\gamma$ 则未成键(Nonbonding State)[16]。

图 5 与纯净 ZnS 的能带图对比可以明显发现,掺杂后的晶体在费米能级附近产生了新的能级,这正是掺杂元素作用的结果。掺杂后 ZnS 的价带主要由 S 3*s*、Zn 3*d*、S 3*p* 态构成,导带部分则主要由 Fe 3*d*、Mn 3*d*、Zn 4*s* 态贡献。通过图 7 和图 8 可以看出,Fe 3*d* 和 Mn 3*d* 电子在费米能级以下的几个峰值与 S 3*p* 电子的峰值相对应,这表明了 Fe 3*d*、Mn 3*d* 电子与 S 3*p* 电子有强烈的杂化效应[17]。




(a) Fe doped ZnS　　(b) Mn doped ZnS

图 5　Fe、Mn 掺杂 ZnS 的能带结构

Fig. 5　Energy band structures for Fe doped ZnS and Mn doped ZnS

从图 6、图 7、图 8 可以看出，费米能级附近的态密度主要为 Fe 3*d* 和 Mn 3*d* 态电子的贡献，明显改善了 ZnS 的导电性能，所以可以认为 Fe、Mn 是合适的掺杂元素。从图 5 中还可以看出两种掺杂后的带隙变化，Fe 掺杂后带隙为 0.94 eV(−0.6→−0.54 eV)，Mn 掺杂后的带隙为 1.31 eV(−0.54→−1.85 eV)，相比而言 Fe 掺杂后的带隙更窄，这可以说明 Fe 与 S 之间的共价相互作用比 Mn 和 S 之间的强。

### 3.2.2 Fe、Mn 掺杂后的光学性质

对于半导体材料，其吸收带边和吸收系数之间有以下关系

$$h\nu\alpha = B(h\nu - E_g)^m \tag{1}$$

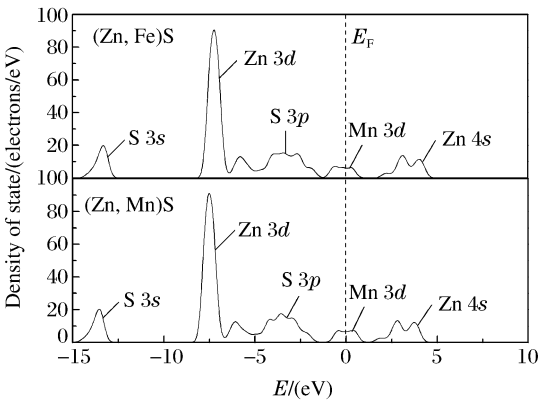



图 6 Fe、Mn 掺杂 ZnS 的总态密度

Fig. 6 Total density of states for Fe doped ZnS and Mn doped ZnS

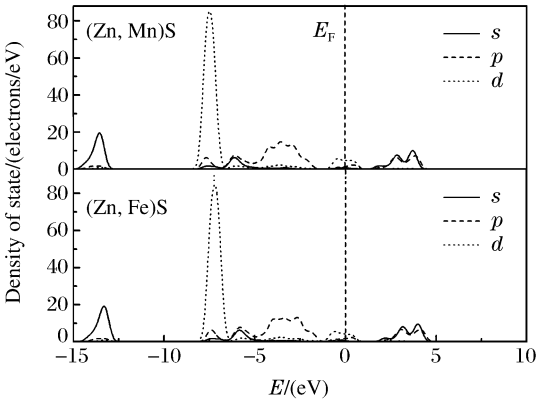



图 7 Fe、Mn 掺杂 ZnS 的分波态密度

Fig. 7 Partial density of states for Fe doped ZnS and Mn doped ZnS

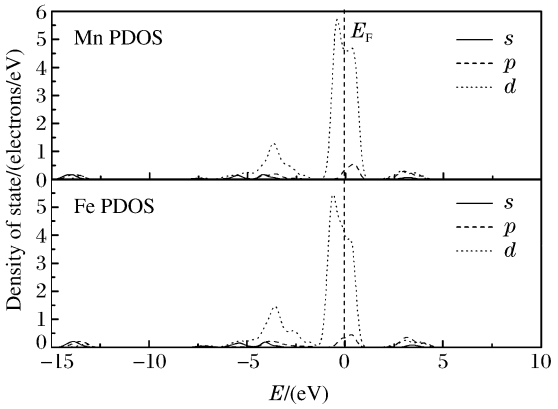



图 8 $(ZnS:Mn^{2+})$、$(ZnS:Fe^{2+})$中 Mn 和 Fe 的分波态密度

Fig. 8 Partial density of states for Mn in $(ZnS:Mn^{2+})$ and Fe in $(ZnS:Fe^{2+})$

式中：$\alpha$ 为吸收系数；$h\nu$ 为光子能量；$B$ 为材料的特征长度；$E_g$ 为禁带宽度(光吸收带隙)；对于间接带隙，$m=2$，而对于直接带隙，$m=1/2$[18]。介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$可以利用 Kramers-Kronig 色散关系求出，介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元得出，所有其它的光学常数也可以由此导出。也就是说，计算出晶体的禁带宽度 $E_g$，就可以得出晶体一系列的光学参数，具体与本研究有关的计算结果如下

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2}\sum_{V,C}\int_{BZ} d^3k\,\frac{2}{2\pi}\,\frac{|\,e\cdot M_{CV}(K)\,|^2}{[E_C(k)-E_V(k)]}\cdot\frac{h^3}{[E_C(k)-E_V(k)]^2-\hbar^2\omega^2} \tag{2}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2}\sum_{V,C}\int_{BZ} d^3k\,\frac{2}{2\pi}\,|\,e\cdot M_{CV}(K)\,|^2\cdot\delta[E_C(k)-E_V(k)]^2-\hbar\omega] \tag{3}$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}(\omega)[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2-\varepsilon_2(\omega)^2}-\varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \tag{4}$$

式中：C 和 V 分别表示导带和价带，BZ 为第一布里渊区，$K$ 为倒格矢，$|\,e\cdot M_{CV}(K)\,|$ 为动量跃迁矩阵元，$\omega$ 为角频率，$E_C(k)$、$E_V(k)$分别为导带和价带上的本征能级。以上关系是分析晶体能带结构和光学性质的理论依据，反映了能级间电子跃迁所产生光谱的发光机理，本研究中光学性质的计算采用了模守恒赝势方法。

图 9 为纯净 ZnS 和掺杂体系下 ZnS 的光吸收谱,从图中可以看出,两种掺杂情况下的吸收峰均向低能级方向移动,且均在 1.3 eV 附近产生了新的吸收峰。依据晶体场理论,当掺杂元素离子取代 $Zn^{2+}$ 位置后,由于晶体场作用,使得掺杂元素离子中的 $s$、$p$ 电子云部分地与 $d$ 电子云混合、杂化,从而使 $d-d$禁戒跃迁被部分的解除,掺杂后的晶体在低能端形成的吸收峰应分别归因于 $Fe^{2+}$ 和 $Mn^{2+}$ 在 ZnS 的 Td 对称晶场中的 ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ 和 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁[19]。从图 9 中还可以看出,两种掺杂后的吸收边都几乎为零,这可能是掺杂后晶体中载流子带内跃迁的结果。对比两种掺杂后的吸收光谱可以发现,Fe 掺杂后在低能端形成的吸收峰明显比 Mn 掺杂后形成的吸收峰要强,这和 Fe 掺杂后的带隙比 Mn 掺杂后的带隙小的结果是相符合的。

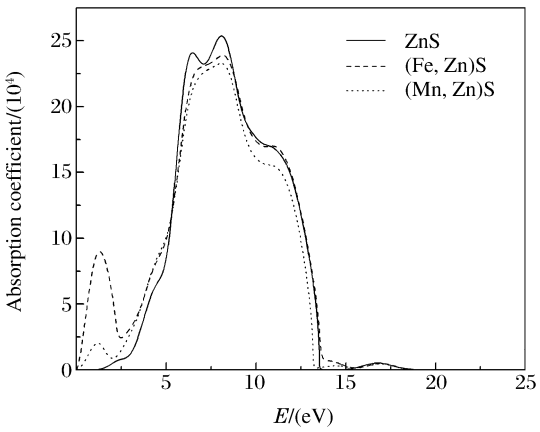



图 9　纯净 ZnS、Fe 掺杂、Mn 掺杂体系下的光吸收谱

Fig. 9　Optical absorption spectrum for pure ZnS, Fe doped ZnS and Mn doped ZnS

## 4　结　论

采用密度泛函理论 GGA 的超软赝势能带计算方法,研究了闪锌矿结构 ZnS 以及 Mn、Fe 掺杂 ZnS 的电子结构和光学性质。理论计算表明,两种掺杂情况下导带底部均出现大量由杂质元素 $3d$ 态贡献的自由载流子(电子),从而明显提高了 ZnS 的导电性能。两种掺杂情况下的光吸收谱均向低能端移动且在低能端形成一个新的吸收峰,产生了明显的红移效应。

## References:

[1] Li L J, Zhao M W, Zhang X J, et al. Theoretical Insight into Faceted ZnS Nanowires and Nanotubes from Interatomic Potential and First-Principles Calculations [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 3509-3514.

[2] Xu H, Li Y, Rosa A L, et al. First-Principles Study of the Structural Stability and Electronic Properties of ZnS Nanowries [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 20291-20294.

[3] Jiang Y, Meng X M, Liu J, et al. Hydrogen-Assisted Thermal Evaporation Synthesis of ZnS Nanoribbons on a Large Scale [J]. Adv Mater, 2003, 15: 323-327.

[4] Banerjee I A, Yu L, Matsui H. Room-Temperature Wurtzite ZnS Nanocrystal Growth on Zn Finger-Like Peptide Nanotubes by Controlling Their Unfolding Peptide Structures [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(46): 16002-16003.

[5] Hiroko K, Takato N, Yoiehiro N, et al. Improvement of Low Voltage Cathodoluminescent Properties of Zinc Sulfide Phosphors by Sol-Gel Method [J]. Jap J Appl Phys, 1996, 35: 1600-1602.

[6] Kang T, Sung J, Shim W, et al. Synthesis and Magnetic Properties of Single-Crystalline Mn/Fe-Doped and Co-Doped ZnS Nanowires and Nanobelts [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 5352-5357.

[7] Sambasivam S, Reddy B K, Divya A, et al. Optical and ESR Studies on Fe Doped ZnS Nanocrystals [J]. Phys Lett A, 2009, 373: 1465-1468.

[8] Behboudnia M, Sen P. Systematics in the Nanoparticle Band Gap of ZnS and $Zn_{1-x}M_xS$(M=Mn, Fe, Ni) for Various Dopant Concentrations [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 0353161-05353165

[9] Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892-7895.

[10] Lee S G, Chang K J. First-Principles Study of the Structural Properties of MgS-, MgSe-, ZnS-, and ZnSe- Based Superlattices [J]. Phys Rev B, 1995, 52: 1918-1925.

[11] Ves S, Schwarz U, Christensen N E, et al. Cubic ZnS Under Pressure: Optical-Absorption Edge, Phase Transition, and Calculated Equation of State [J]. Phys Rev B, 1990, 42: 9113-9118.

[12] Rabah M, Abbar B, Al-Douri Y, et al. Calculation of Structural, Optical and Electronic Properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe and Their Quaternary Alloy $Mg_{1-x}Zn_xS_ySe_{1-y}$ [J]. Mater Sci Eng B, 2003, 100(2): 163-171.

[13] Khenata R, Bouhemadou A, Sahnoun M, et al. Elastic, Electronic and Optical Properties of ZnS, ZnSe and ZnTe Under Pressure [J]. Comput Mater Sci, 2006, 38(1): 29-38.

[14] Geng B Y, Liu X W, Du Q B, et al. Structure and Optical Properties of Periodically Twinned ZnS Nanowires [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 1631041-1631043.

[15] Stampfl C. Density-Functional Calculations for Ⅲ-Ⅴ Nitrides Using the Local-Density Approximation and the Generalized Gradient Approximation [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 5521-5535.

[16] Katayama-Yoshida H, Sato K. Materials Design for Semiconductor Spintronics by *ab Initio* Electronic- Structure Calculation [J]. Physica B, 2003, 327: 337-343.

[17] Shen H X, Shen Y W. Study On Electronic Structure of ZnS: $Mn^{2+}$ [J]. Chinese Journal 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.

[18] Liu E K. Semiconductor Physics [M]. Beijing: Electron Industry Press, 2003: 327. (in Chinese)
刘恩科. 半导体物理学 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2003: 327.

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

# First-Principles Calculation of ZnS Doped with Mn or Fe

LI Sheng-Zhi[1], LIU Jin-Chao[1,2], YANG Xiang-Dong[1], GUO Yan-Feng[1], XU Hai-Quan[2]

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *Chengdu Dr. King Technology Co., Ltd., Chengdu* 610065, *China*)

**Abstract**: The electronic structure and optical properties of pure and Mn-doped or Fe-doped zinc blende ZnS were calculated by first-principles ultra-soft pseudopotential approach of the plane wave based upon the density functional theory, and the band structure, density of states and optical absorption properties were studied. The calculated results show that the density of states near Fermi energy level is derived from Mn 3*d* and Fe 3*d* states. Moreover, the optical absorption spectrum shows an obvious red shift, also extends to lower energy side and generates a new peak of optical absorption at the low-energy side after doping with Mn and Fe.

**Key words**: density functional theory; first-principles; doping; optical properties