

LiGaX₂ (X = S, Se, Te) 的电子结构, 光学和弹性性质的第一性原理计算

陈海川^{1) 2)†} 杨利君²⁾

1) (西华大学电气信息学院, 成都 610039)

2) (四川大学电子信息学院, 成都 610064)

(2009年11月4日收到; 2010年4月21日收到修改稿)

采用基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法, 对 LiGaX₂ (X = S, Se, Te) 的能带结构、态密度、光学以及弹性性质进行了理论计算. 能带结构计算表明 LiGaS₂ 的禁带宽度为 4.146 eV, LiGaSe₂ 的禁带宽度为 3.301 eV, LiGaTe₂ 的禁带宽度为 2.306 eV; 其价带主要由 Ga-4p 层电子和 X- np 层电子的能态密度决定; 同时也对 LiGaX₂ 的复介电函数、反射率、折射率和弹性性质进行了理论计算. 经比较, 计算结果与已有的实验数据符合较好.

关键词: 电子结构, 光学性质, 弹性性质, LGX

PACS: 42.25.Ja, 62.20.de, 71.20.Nr

1. 引言

A^IB^{III}C₂^{VI} 型半导体拥有与黄铜矿类似的结构, 这类半导体材料因为有着广泛的实用价值, 例如使用它们生产太阳能电池、二极管、光电探测器以及非线性光学器件, 因而受到广泛的关注. Li 的三元化合物 LiGaX₂ (X = S, Se, Te) 作为其中的一部分, 近来研究表明该类晶体都是非中心对称的, 具有非零二阶非线性磁化率、双折射率、比较高的非线性光学系数, 并在紫外可见到中红外这样宽的频谱范围内具有好的通透性, 具有广阔的商业前景^[1-3].

1965年 Hoppe^[4] 用实验验证了 LiGaS₂ (LGS) 晶体的对称性以及测量了其晶格常数, Kish 等^[5] 利用 Bridgman-Stockbarger (BS) 方法生长出淡黄色能在空气中稳定存在的单晶. 1981年 Nozaki 等^[6] 利用 BS 方法生长出 LiGaSe₂ (LGSe) 晶体, 并证明了 LGSe 晶体具有和 LGS 晶体一样的对称性. 近年来, 随着计算机模拟技术的成熟, 国内外一些学者利用第一性原理对 LGS 和 LGSe 晶体的禁带带隙、静态介电常数以及弹性性质进行了理论研究. Atuchin 等^[7] 利用 LDA + U 的方法预测了 LGS 晶体的价带

结构. 国内 Bai 等^[8] 利用从头算的方法计算了 LGX 晶体的电子结构、折射率和二次谐振系数, 但是对于 LGX 晶体的反射、介电性质和弹性性质没有进行深入的研究. Ma 等^[9] 利用第一性原理计算了 LGS 和 LGSe 晶体的电子结构, 禁带带隙、光学性质以及弹性性质. 然而, Ma 等的计算尽管在预测光学性质上面比较成功, 但是对于带隙的预测与实验值相比还存在很大的误差. 而对于 LGT 晶体来说无论从理论还是实验方面, 这类的报道还很少, 只有 Kosobutsky 等^[10] 采用密度泛函的方法预测了其晶格常数和弹性性质. 基于此, 本文采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法对 LGX 晶体的能带结构、复介电函数、反射率、折射率等光学性质和弹性性质进行了全面系统的计算.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

本文选用的计算模型是斜方晶系结构的 LiGaS₂, 它属于 PNA21 空间群, 晶格常数为 $a = 0.65133$ nm, $b = 0.78629$ nm, $c = 0.62175$ nm; 晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[11]; LiGaSe₂ 晶体属于 PNA21

† E-mail: chenhaichuan@mail.xhu.edu.cn

空间群, 晶格常数为 $a = 0.6832 \text{ nm}$, $b = 0.8237 \text{ nm}$, $c = 0.6535 \text{ nm}$; 晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[11]; LiGaTe_2 晶体属于 $I-42D$ 空间群, 晶格常数为 $a = b = 0.63295 \text{ nm}$, $c = 1.1682 \text{ nm}$; 晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[12]; 每个晶胞 (unit cell) 中包含 4 个锂原子、8 个 X 原子和 4 个镓原子.

2.2. 计算方法

本文使用基于第一性原理的密度泛函理论方法进行计算, 将原胞中的每个原子最外层电子的波函数用平面波基矢进行展开, 并设置平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 450 \text{ eV}$, 迭代过程中的收敛精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$. 选取 GGA-PW91^[13] (the generalized gradient approximation method) 来处理交换关联能部分, 离子势采用超软 (ultrasoft) 赝势, 布里渊区积分采用 Monkhor-Pack^[14] 形式的高对称特殊 K 点方法, K 网格点设置为 $4 \times 3 \times 4$, 对于光学性质的计算 K 网格点设置为 $8 \times 7 \times 8$, 能量计算在倒易空间中进行.

2.3. 光学性质

固体的复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 表示媒介对于电磁场能量的光学响应. 介电函数的虚部可以定义为

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{A}{\omega} \int dE \sum_{LL', \alpha\alpha'} T_{LL'}^{\alpha\alpha'}(E, \omega) n_L^\alpha(E) \times n_{L'}^{\alpha'}(E + \hbar\omega) f(E) (1 - f(E')), \quad (1)$$

式中 A 是一个常数, $n_L(E)$ 是角动量投影态密度, $f(E)$ 表示费米函数, (1) 式中转置矩阵 (E, ω) 可以表示为

$$T_{LL'}(E, \omega) = \left| \int d^3r \phi_L^*(E, r) \frac{\partial}{\partial x} \phi_{L'}(E + \hbar\omega, r) \right|^2. \quad (2)$$

(1) 式表明固体的宏观光学常数与其微观能带结构、跃迁矩阵元和状态密度相联系^[15]. 因此, 由固体的能带结构, 利用克拉默斯-克勒尼希 (Kramers-Kronig) 色散关系就可把其余与能量相关的光学常数, 如折射系数 $n(\omega)$ 、消光系数 $k(\omega)$ 和反射系数 $R(\omega)$ 等推导出^[16-18],

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{1}{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right] \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (5)$$

3. 结果与讨论

3.1. 能带结构

本文中, 通过计算得到了 LGX 沿布里渊区高对称点方向的能带结构, 如图 1 所示, 图中虚线代表

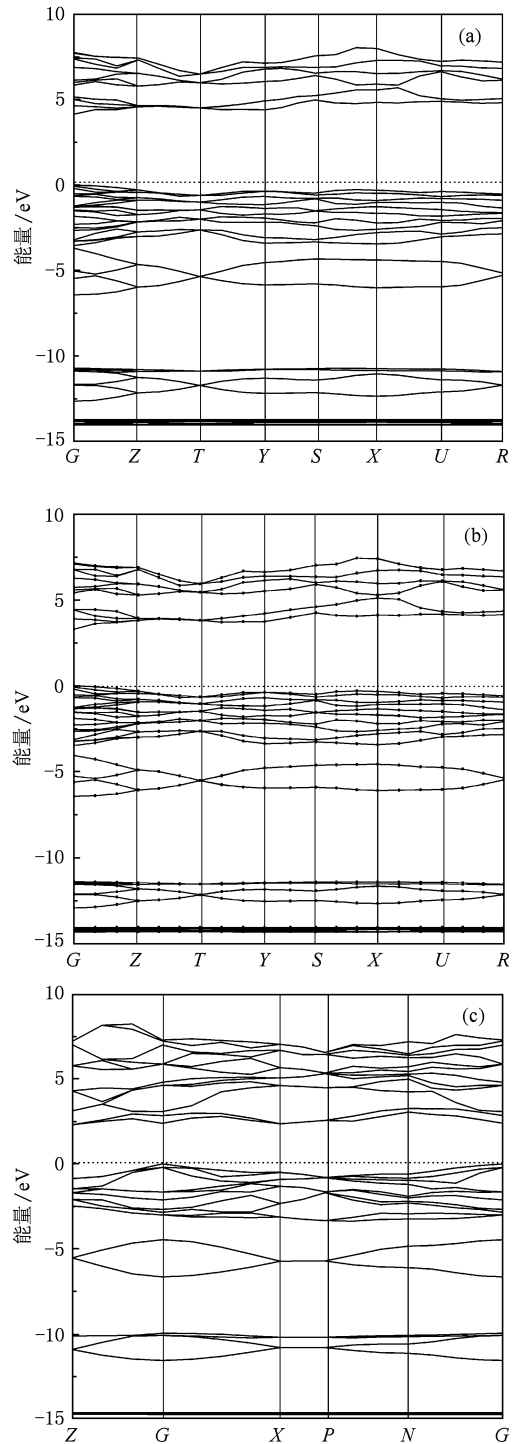


图 1 LGX 晶体的能带结构 (a)LGS; (b)LGSe; (c)LGT

费米能级. LGX 的带隙 E_g 见表 1, 为了与测量值相一致, 通常采用的方法就是使用能量剪刀修正去移动所有的价带 (CB)^[19], 对于 LGS, LGSe 和 LGT, 采用的修正值分别为 0.95, 0.95 和 0.56 eV. 从表 1 可知 LGX 晶体带隙计算值与文献[2]的实验结果完全吻合.

表 1 LGX 晶体的带隙、静态介电常数以及折射率的理论值和实验值

	带隙/eV		ϵ_0		n_0	
	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值
LGS	4.14	4.15 ^{a)}	3.78	5.30 ^{b)}	1.95	2.10 ^{a)}
LGSe	3.30	3.34 ^{a)}	4.41	6.26 ^{c)}	2.10	2.27 ^{a)}
LGT	2.30	2.31 ^{a)}	7.14	—	2.67	2.54 ^{d)}

a) 文献[2]; b) 文献[9]; c) 文献[20]; d) 文献[12].

图 2 为与能带结构相对应的总态密度以及每个原子各个电子的投影态密度图. 由图 2(a)可知, 在 -14.63 eV 到 -12.95 eV 能量范围内, LGS 的能态密度曲线主要由 Ga-3d 电子能态密度构成; 在 -12.95 eV 到 -10.67 eV 的能态密度曲线, 则主要是由 S-3s 态的能态密度构成, 含有少许的 Li-2s, 2p 态, 并且 Ga-4s, 4p 态在其中的贡献也不容忽视; 而在电子能量为 -6.24 eV 到费米能级范围内的态密度曲线则主要由 Ga-4s, 4p 态的能态密度构成, 其中还包括部分的 S-3p 态. 在 3.97 eV 到 8.17 eV 范围的态密度曲线, 主要是由 Ga-4s, 4p 和来自 S-3s, 3p 态的能态密度构成, 其中还存在少量的 Li-2s, 2p 态.

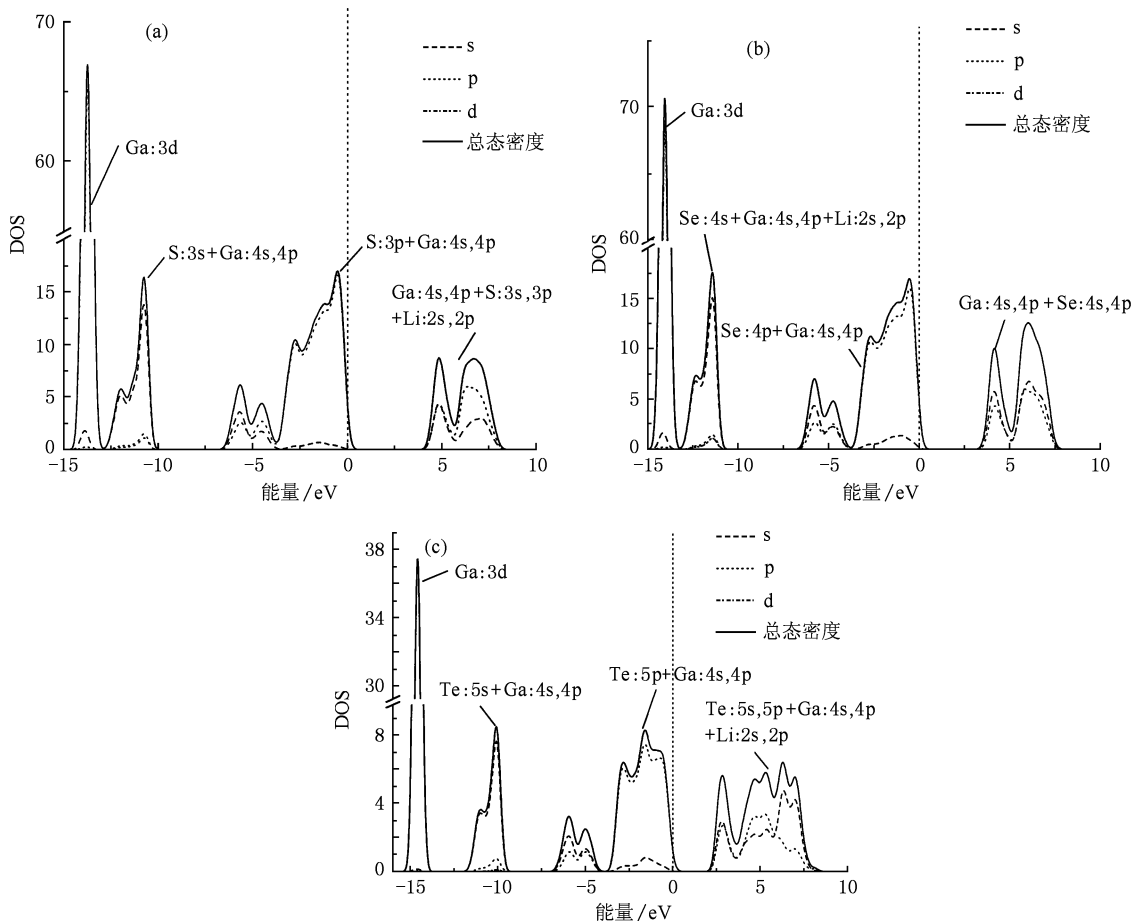


图 2 LGX 晶体的总的态密度 (a) LGS; (b) LGSe; (c) LGT

由图 2(b)可知, 在 -14.92 eV 到 -13.19 eV 能量范围内, LGSe 的能态密度曲线主要由 Ga-3d 以及 Se-4s 电子能态密度构成; 在 -13.19 eV 到 -10.58 eV 的能态密度曲线, 则主要是由 Se-4s, 4p

和 Ga-4s, 4p 态外加少许的 Li-2s, 2p 的能态密度构成; 而在电子能量为 -6.79 eV 到费米能级范围内的态密度曲线则主要由 Se-4p 态和 Ga-4s, 4p, 其中 Li-2s, 2p 态都可以从中观察到; 在电子能量为

3. 17 eV 到 7. 98 eV 范围内的态密度曲线则 Ga-4s, 4p 和 Se-4s, 4p 以及少许 Li-2s, 2p 态的能态密度构成。

由图 2(c) 可知, 在 -15. 51 eV 到 -13. 54 eV 能量范围内, LGT 的能态密度曲线主要由 Ga-3d 态密度构成; 在 -11. 98 eV 到 -9. 27 eV 的能态密度曲线, 则主要是由 Te-5s 和 Ga-4s, 4p 态的能态密度构成, 含有少许的 Li-2s, 2p 态; 而在电子能量为 -7. 13 eV 到费米能级范围内的态密度曲线则主要由 Te-5p 和 Ga-4s, 4p 态的能态密度构成, 还包括部分的 Te-5s 态, 以及少量的来自 Li-2s, 2p 态的能态密度构成; 在 1. 83 eV 到 8. 56 eV 能量范围内, 主要由 Te-5s, 5p 和 Ga-4s, 4p 态的能态密度构成, 以及含有少量的来自 Li-2s, 2p 态的能态密度。

图 2 中还可以看出对于 LGS 和 LGSe 化合物, 在它们的价带顶部, Ga-4s, 4p 轨道和 S-3p (Se-4p)

轨道之间存在着很强的杂化作用, 使得这两种化合物的能隙与同类型的半导体相比有明显增大。

3. 2. 光学性质

介电函数是物质对电磁辐射的线性响应, 它表示物质对于电磁辐射的通透性, 它沟通了带间跃迁与固体电子结构, 反映了固体能带结构和其他各种光谱信息^[21-23]。图 3 是我们通过计算得到的 LGX 晶体的介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 在 0 - 55. 00 eV 之间的变化曲线。由图 3 可看出 LGX 晶体的介电函数的变化趋势都是相似的, 即都是随着光子能量的增大, 实部先增大, 达到最大值后, 又逐渐减小到最小值, 然后再逐步逼近到一个固定值; 而虚部在光子能量增大的过程中, 先是增大到最大值, 然后随着光子的能量增大逐步变为 0。由图 3 还可以得出, LGX 晶体的静态介电常数列于表 1。

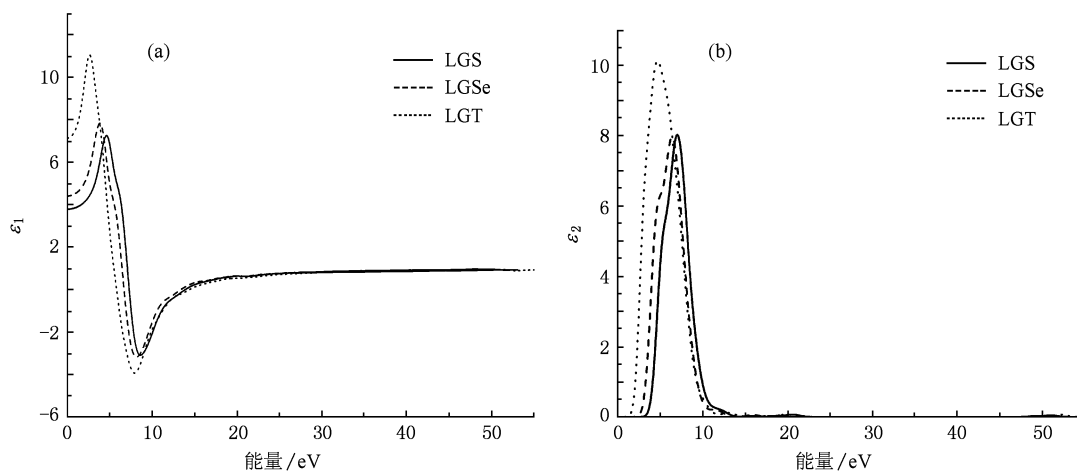


图 3 LGX 晶体的介电函 (a) 实部; (b) 虚部

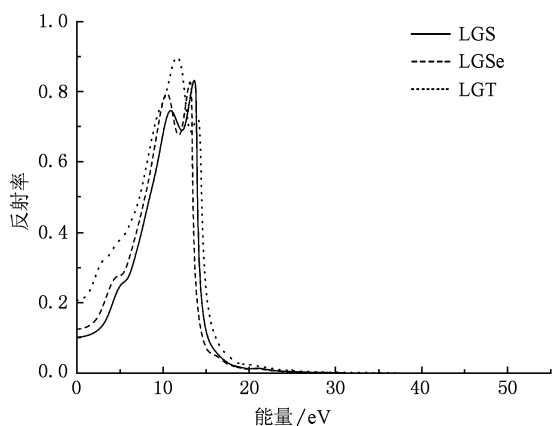


图 4 LGX 晶体反射谱

反射谱是能带体系最直接的表现形式, 反射谱中各个峰归属于不同的带间跃迁, 都是固体电子在光电磁场微扰作用下发生带间跃迁的宏观表现。从图 4 中可看出在光子能量大于 25. 97 eV 时, LGX 晶体会出现对该频段光的透明。从图中还可以看出, 光子能量在 10—13. 00 eV 之间时, 反射系数达到最大, 表明 LGX 晶体在这一频域内呈现出近似金属的反射特性。

由复折射率与复介电函数的关系 $n^2 - k^2 = \epsilon_1$, $2nk = \epsilon_2$ ^[24], 可得到 LGX 的折射率 n 和消光系数 k , 计算结果如图 5 所示。由图 5 可得静态折射率 n_0 见表 1, 同时该结果也与图 4 中静态介电常数的计算结果(由 $n_0^2 = \epsilon_1(0)$ 可得 n_0 的值)是对应的。在

光子能量为 4.70 eV (LGT: 2.90 eV) 附近时, n 取得最大值; 当光子能量继续增大, 折射率开始逐渐减小, 当光子能量达到 13.90 eV (LGT: 11.70 eV)

时, 折射率 n 接近 0, 然后随着光子能量的增加, 折射率逐渐增大, 当光子能量达到一定值时, 折射率 n 将接近大气的折射率.

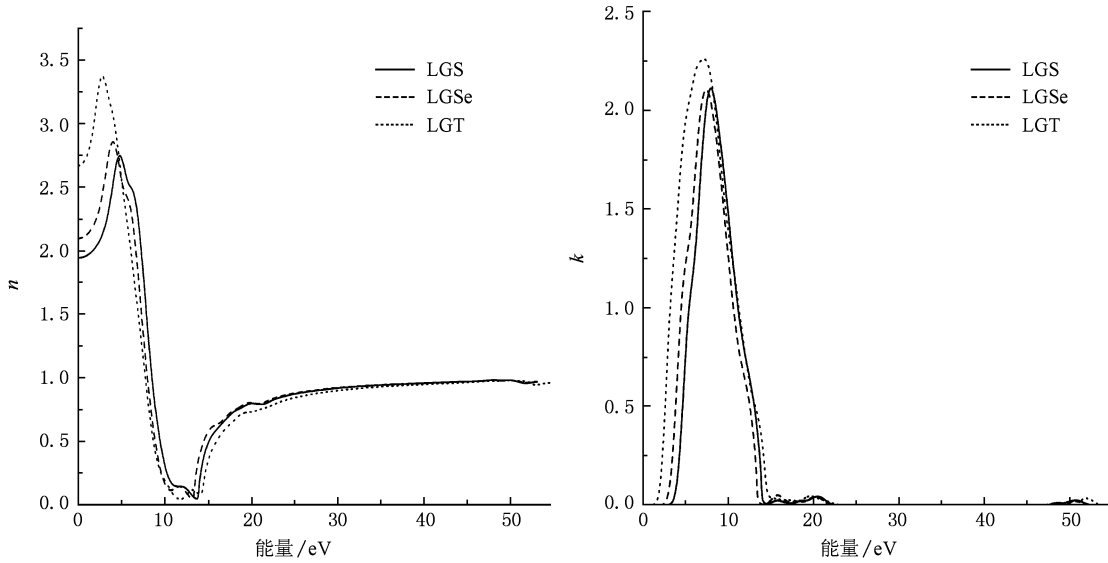


图5 LGX 晶体折射率

消光系数 k 表示物质对光的吸收, LGX 的消光系数 k 在能量低于 2.46 eV 以及能量在 22.14—47.00 eV 的范围为零; 在光子能量为 7.80 eV 处取得最大值.

3.3. 弹性性质

晶体的应力和应变的关系称为晶体的弹性性质, 本文直接利用应力应变关系来计算晶体的弹性性质, 在一般情况下, 应力和应变都可以表示为二阶张量. 而每一个应变分量都和所有的应力分量线性的联系着, 因此可以表示为

$$\sigma_{i,j} = \sum_{k,l} C_{ijkl} S_{kl}, \quad (6)$$

式中 S 表示应变, C 是劲度系数, σ 表示应力. 本文中我们使用 Voigt^[25,26] 和 Reuss^[27] 近似的方法, 从晶体单独的弹性常数来估计多晶聚合体的体积模量 $B_{V,R}$, 然后采用 Hill^[28] 平均的方法计算出该多晶聚合体的体积模量 B , 表 2 是本文计算所得 LGX 晶体的弹性常数、体积模量以及可压缩比. 尽管目前没有关于 LGX 晶体的弹性实验数据, 不过通过 Born 稳定性判据^[29,30] 可知, 本次计算的结果还是比较可信的.

表2 计算所得 LGX 晶体的弹性常数体积模量 B 以及可压缩比 χ

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	B	χ / GPa^{-1}
	/GPa										
LGS	81.56	71.77	90.42	23.82	18.80	26.31	25.50	24.73	27.64	46.51	0.02
LGSe	87.19	28.58	95.84	21.94	17.43	17.70	43.73	27.55	36.62	26.75	0.04
LGT	51.79	—	44.39	22.31	—	7.30	24.0	32.42	—	36.18	0.03

4. 结 论

本文使用基于第一性原理的密度泛函理论 (DFT) 赝势平面波方法对 LGX 晶体的能带结构、态

密度、光学性质以及弹性性质进行了理论计算. 本文中的带隙计算结果表明对于 LGX 晶体选择 GGA-PW91 计算所得出的带隙值与实验值相比相当符合, 不过对于介电常数来说采用 GGA-PW91 所计算的数值相比实验值略小. 本文对于晶体的弹性常数的

计算,尽管没有可用的实验数据进行比较,但是通过晶体的稳定判据可知,这些数据是合理的.

- [1] Leal-Gonzalez J, Melibary S S, Smith A J 1990 *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **46** 2017
- [2] Isaenko L, Yelissev A, Lobanov S, Titov A, Petrov V, Zondy J J, Krinitsin P, Merkulov A, Vedenyapin V, Smirnova J 2003 *Cryst. Res. Technol.* **38** 379
- [3] Petrov V, Yelissev A, Isaenko L, Lobanov S, Titov A, Zondy J J 2004 *Appl. Phys. B* **78** 543
- [4] Hoppe R 1965 *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1115
- [5] Kish Z Z, Loshchak V V, Peresh E Y, Semrad E E 1989 *Inorg. Mater.* **25** 1658
- [6] Kuriyama K, Nozaki T 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 6441
- [7] Atuchin V V, Isaenko L I, Kesler V G, Lobanov S, Huang H, Lin Z S 2009 *Solid State Commun.* **149** 572
- [8] Bai L, Lin Z S, Wang Z Z, Chen C T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083111
- [9] Ma T H, Yang C H, Xie Y, Sun L, Lv W Q, Wang R, Ren Y L 2010 *Physica B* **405** 363
- [10] Kosobutsky A V, Basalaev Y M, Poplavnoi A S 2009 *Phys. Stat. Sol. B* **246** 364
- [11] Reshak A H, Auluck S, Kityk I V, Douri Y A, Khenata R, Bouhemadou A 2009 *Appl. Phys. A* **94** 315
- [12] Isaenko L, Krinitsin P, Vedenyapin V, Yelissev A, Merkulov A, Zondy J J, Petrov V 2005 *Cryst. Growth Des.* **5** 1325
- [13] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **45** 13244
- [14] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **13** 5188
- [15] Guan L, Li Q, Zhao Q X, Gao J X, Zhou Y, Jin L T, Geng B, Liu B T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5624 (in Chinese) [关丽、李强、赵庆勋、郭建新、周阳、金利涛、耿波、刘保亭 2009 物理学报 **58** 5624]
- [16] Saha S, Sinha T P 2002 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **62** 8828
- [17] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2805
- [18] Samantaray C B, Sim H, Hwang H 2005 *Appl. Surf. Sci.* **250** 146
- [19] Godby R W, Schluter M, Sham L J 1981 *Phys. Rev. B* **24** 3417
- [20] Li L H, Li J Q, Wu L M 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2462
- [21] Le L C, Ma X G, Tang H, Wang Y, Li X, Jiang J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1314 (in Chinese) [乐伶俐、马新国、唐豪、王扬、李翔、江建军 2010 物理学报 **59** 1314]
- [22] Li X Z, Xie Q, Chen Q, Zhao F J, Cui D M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2016 (in Chinese) [李旭珍、谢泉、陈茜、赵凤娟、崔冬萌 2010 物理学报 **59** 2016]
- [23] Huang Y X, Cao Q X, Li Z M, Li G F, Wang Y P, Wei Y G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8002 (in Chinese) [黄云霞、曹全喜、李智敏、李桂芳、王毓鹏、卫云鸽 2009 物理学报 **58** 8002]
- [24] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈琨、范广涵、章勇 2008 物理学报 **57** 1054]
- [25] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Taubner)
- [26] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜、宋仁伯、孙翰英、杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]
- [27] Reuss A, Angew Z 1929 *Math. Mech.* **9** 55
- [28] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 350
- [29] Rodríguez-Hernández P, Hadj Haffida N, Muñoz A 1999 *Phys. Stat. Sol. B* **211** 23
- [30] Wu Z J, Hao X F, Liu X J, Meng J. 2007 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **75** 054115

First-principles calculations of electronic structure, optical and elastic properties of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Chen Hai-Chuan¹⁾²⁾† Yang Li-Jun²⁾

1) (*College of Electrical Engineering and Information Technology, Xihua University, Chengdu 610039, China*)

2) (*College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 4 November 2009; revised manuscript received 21 April 2010)

Abstract

The density of states, electronic structure, optical and elastic properties of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) are investigated by the first-principles plane-wave pseudopotential density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA). The results show that the band gaps of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) are 4.146 eV, 3.301 eV and 2.306 eV, respectively. It can be confirmed that the valence bands are mainly composed of X -np or Ga-4p states. The complex dielectric functions, reflectivity, index of refraction and elastic property are precisely calculated by band structure and density of states. The obtained results are in agreement with the available experimental data.

Keywords: electronic structure, optical property, elastic property, LGX

PACS: 42.25.Ja, 62.20.de, 71.20.Nr

† E-mail: chenhaichuan@mail.xhu.edu.cn