

ZnS 掺 Ag 与 Zn 空位缺陷的电子结构和光学性质*

李建华 曾祥华[†] 季正华 胡益培 陈宝 范玉佩

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2010年7月3日收到; 2010年8月24日收到修改稿)

本文基于第一性原理平面波赝势(PWP)和广义梯度近似(GGA)方法,对 ZnS 闪锌矿结构本体、掺入 p 型杂质 Ag 和 Zn 空位超晶胞进行结构优化处理. 计算了三种体系下 ZnS 材料的电子结构和光学性质,并从理论上给出了 p 型 ZnS 难以形成的原因. 详细分析了其平衡晶格常数、能带结构、电子态密度分布和光学性质. 结果表明:在 Ag 掺杂与 Zn 空位 ZnS 体系中,由于缺陷能级的引入,禁带宽度有所减小,在可见光区电子跃迁明显增强.

关键词: 硫化锌, 缺陷, 电子结构, 光学性质

PACS: 71.15. Ap, 71.15. Mb, 71.20.-b, 78.66. Hf

1. 引言

ZnS 是 II-VI 族半导体材料中一种重要的半导体材料^[1-3],具有禁带能隙宽,光传导性好,在可见光及红外范围的分散度低等优点,是迄今为止粉末电致发光的最佳基质. 由于其优良的电光特性和良好的荧光效应以及电致发光功能,可广泛地应用于各种光学和光电器件中,如薄膜电致发光器件、发光二极管(LED)、紫外与红外光探测器件、平板显示器、传感器、红外窗口材料等^[4-6]. 其广泛的应用前景,使其成为国内外研究与开发的热点,但由于 ZnS 是本征 n 型半导体,很难通过掺杂实现 p 型,因此它在光电领域很多方面的应用都受到了限制,对于 ZnS 的 p 型掺杂仍然是一个科研难题,也是无数科技工作者一直以来努力的一个重要方向. 第一性原理赝势法已广泛应用于材料计算模拟^[7-11],我们曾利用第一性原理成功研究了高压下 ZnS 的电子结构和光学性质^[12],本文将继续采用平面波赝势(PWP)方法对 ZnS 闪锌矿结构本体、掺入 p 型杂质 Ag 和 Zn 空位超晶胞进行结构优化处理,计算了三种情况下 ZnS 材料的电子结构和光学性能,从理论上给出了 p 型 ZnS 难以形成的原因,分析了掺杂前后的能带结构、电子态密度、原子间电子云重叠布居数和光学性质,结合实验结果对比分析掺杂前后

的异同,并从微观机理上分析了电子结构和复介电函数虚部之间的联系,解释了体系的发光机理,以期待为新型半导体 ZnS 材料的开发提供理论依据和实验指导.

2. 计算模型与方法

2.1. 计算模型

本文基于闪锌矿结构 ZnS 进行计算,它属于 $F-43M(216)$ 空间群,晶格常数^[13] $a = b = c = 5.4093 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,在体对角线的 1/4 处为 S 原子,八个顶角和六个面心为 Zn 原子,每个晶胞内含有 4 个 Zn 原子和 4 个 S 原子. 掺杂与缺陷计算时选取 $2 \times 1 \times 1$ 的超晶胞(如图 1 所示),这时超晶胞结构的对称性降低为 $P1$ 空间群. 超晶胞内包含 8 个 Zn 原子和 8 个 S 原子,掺杂时,Ag 原子直接取代处于 $[0.5, 0.5, 0.5]$ 的 Zn 原子;缺陷时,直接去除 $[0.5, 0.5, 0.5]$ 的 Zn 原子,形成空位. 缺陷体系结构中,同种原子具有不同的电子态密度,所以有必要对各种原子进行合理的分类,我们将 S 原子分为两类:与空位最近邻的 4 个 S 原子为一类(标记为 S2, S3, S5, S8),其他 4 个为一类(标记为 S1, S4, S6, S7); Zn 原子分成四类:处于超晶胞顶角上的第 I 类(标记为 Zn1),处于 OA 方向上的中点的 Zn 原子为第

* 江苏省科技项目(批准号:BG2007026)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn

II类(标记为 Zn2),处于 OBC 面及与其平行面的面心 Zn 原子(标记为 Zn3)为第III类,其他的 Zn 原子(标记为 Zn4, Zn5, Zn6, Zn7)为第IV类,此标记方法与文献[14] ZnS 的超晶胞计算相一致.

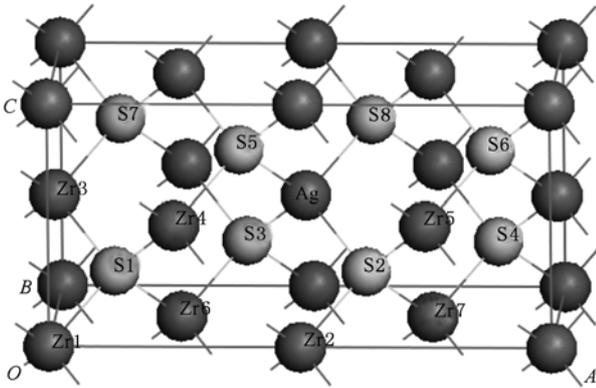


图1 闪锌矿 ZnS 掺 Ag 的 2×1×1 超晶胞结构图

2.2. 计算方法

本文基于平面波(PWP)从头计算方法,对闪锌矿结构的 ZnS 本体、掺 Ag 和 Zn 空位缺陷的超晶胞(2×1×1)结构进行了几何优化计算,交换-关联能用广义梯度近似(GGA)^[15]来描述.为确保计算速度并能满足足够的精度,本文计算 ZnS 本体时平面波截止能量(cutoff energy)取 400 eV,掺杂和 Zn 空位 ZnS 的平面波截止能量均取 350 eV, *k* 网格(*k*-mesh)的大小都为 4×4×4.为保证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 2.0×10⁻⁵ eV/atom.本文计算由 CASTEP^[16]量子力学模块完成,参与计算的价态电子:Zn 为 3d¹⁰ 4s², S 为 3s²3p⁴, Ag 为 4d¹⁰5s¹.

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

我们对未掺杂的 ZnS 超晶胞进行了结构优化,按照超晶胞能量与体积关系的最小化原理得到超晶胞的晶格结构参数是 *a* = 10.8089 Å, *b* = 5.4045 Å 和 *c* = 5.4045 Å, 体积是 315.7133 Å³, 和实验数据相符合^[17],说明我们采用的计算方法是合理的.在此基础上,对 Zn 空位和 Ag⁺ 掺杂的 ZnS 超晶胞体系进行结构优化,优化后 Zn 空位体系晶格参数是 *a* =

10.9234 Å, *b* = 5.4558 Å 和 *c* = 5.4045 Å, 体积是 325.1507 Å³, 晶胞体积膨胀约 3.0%. Ag⁺ 掺杂体系晶格参数是 *a* = 11.0529 Å, *b* = 5.4096 Å 和 *c* = 5.4096 Å, 体积为 323.4541 Å³, 晶胞体积膨胀约 2.5%. 我们认为 Zn 空位晶胞体积膨胀主要是由于 Zn 空位存在,原子间的相互作用力减弱, Zn—S 键键长产生变化引起的.而 Ag 掺杂晶胞体积膨胀是由 Ag⁺ (1.15 Å) 离子半径比 Zn²⁺ (0.74 Å) 离子半径大和 Ag—S 键较 Zn—S 键更长所致.这一结果也可从表 2 得到解释.

3.2. 电子结构

晶体的电子结构一般包括能带结构、态密度^[18].图 2 和图 3,图 4 和图 5,图 6 和图 7 分别给出了 ZnS 本体以及掺 Ag 和 Zn 空位缺陷情况下的能带结构、总体态密度和各原子的分态密度.由图 2 和图 3 可知,本征 ZnS 晶体为直接带隙半导体,我们计算所得的禁带宽度是 2.40 eV.与 Oleg 等^[13]采用 LDA 近似计算结果 2.37 eV 相符,但比实验值^[13] 3.78 eV 偏小,这是因为我们采用的 DFT 理论中著名的能级偏小现象所导致^[19]. S 原子的 3s 电子主要分布在 -11.80 eV 附近,宽度约为 1.75 eV,由图中可以看出,该能带较为狭窄,显示出较强的局域性,与其他价带能级间无明显的相互作用. Zn 原子的 3d 主要分布在 -6.75 eV 附近,并表现出很强的定域性.价带 -4.75—0 eV 的区域主要来自 Zn 原子的 3d 电子和 S 原子的 3p 电子贡献,二者电子在该区域出现严重的轨道杂化,同时还有少量 Zn 原子的 4s 电子分布在该区域.导带底能带主要来源于 Zn 原子的 s 态电子,少量 S 和 Zn 的 p 态电子对该区域也有贡献.

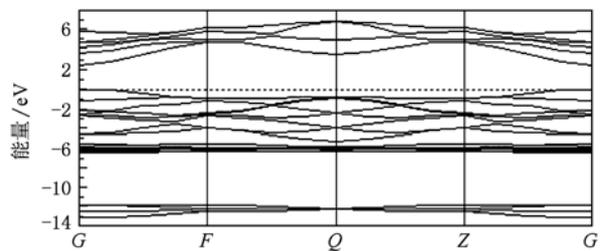


图2 本征 ZnS 晶体能带结构图

比较图 4,5 和图 2,3 可以发现两者比较相似,只是导带底能级略有下降, Zn 空位 ZnS 在费米面附近出现了空位能级,可以看出这主要是 S 原子的

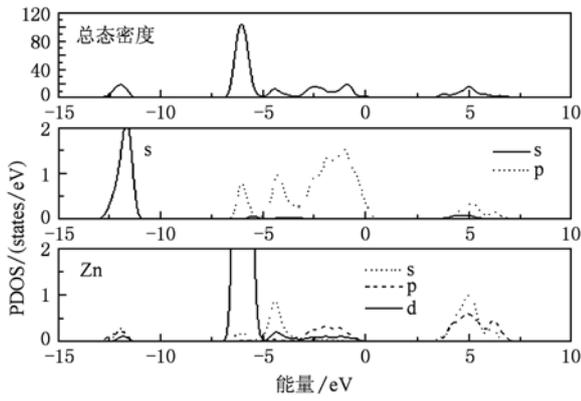


图3 本征 ZnS 晶体的总体态密度和各原子的分态密度图

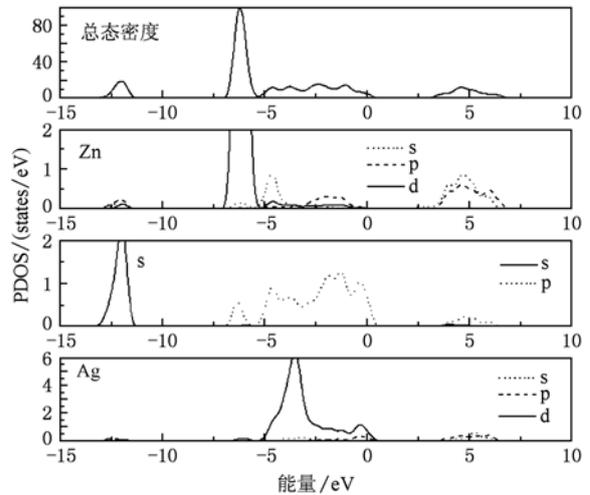


图7 Ag 掺杂 ZnS 晶体的总体态密度和各原子的分态密度图

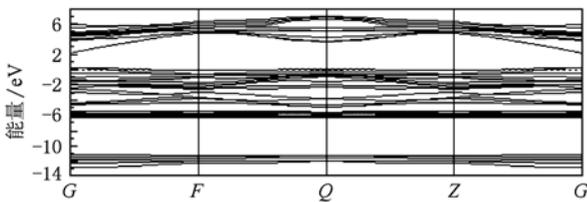


图4 Zn 空位 ZnS 晶体能带结构图

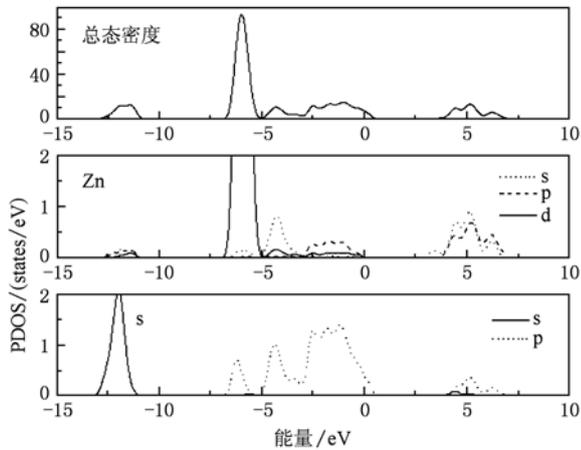


图5 Zn 空位 ZnS 晶体的总体态密度和各原子的分态密度图

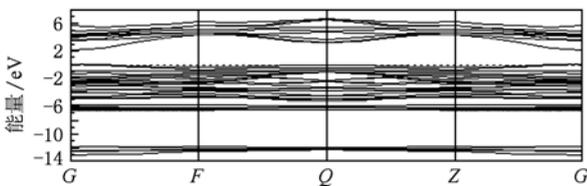


图6 Ag 掺杂 ZnS 晶体能带结构图

p 态电子的贡献,价带与导带之间的带隙减小了 0.48 eV,这主要是因为 Zn 空位的存在,S 原子有未

配对的电子,在费米面附近出现了空穴态和导带底能级略有下降共同所致. 根据半导体导电机理,这种能带结构体系的电导率和发光性能可以大大提高. 从 Zn 空位体系的总电子态密度图可以看出,由于 Zn 空位的存在,价带顶位置移动到 0.68 eV,相对于理想配比 ZnS 的 0.11 eV 提高了 0.57 eV,相当于在理想 ZnS 本体价带与导带之间的禁带间(价带顶附近)引入了“受主”能级,而得到类似 p 型掺杂的半导体结构,说明 Zn 空位缺陷对形成 p 型导电 ZnS 有利,但由于 Zn 空位缺陷价带顶到本体价带顶的能级差较大(0.57 eV),单纯的由 Zn 空位缺陷实现 p 型导电 ZnS 较为困难.

将图 6,7 和图 2,3 比较后可知, Ag 替代 Zn 位后,导带底能带向低能方向出现了偏移,由于 Ag 杂质的存在,导致能级简并度下降,从而使能级产生了分裂,在靠近价带顶处出现了杂质能级(受主能级),与本体相比禁带宽度减小了 0.38 eV. 从总电子态密度图看出,掺 Ag 后价带顶位置移动到 0.45 eV,相对于理想配比 ZnS 的 0.11 eV 提高了 0.34 eV,这表明替位掺 Ag 引入了深受主能级,因此在价带中形成空穴需要较大的激活能,致使空穴的浓度很低,我们认为这是通过单纯 Ag 掺杂 p 型 ZnS 较难形成的重要原因之一.

表 1 中详细给出了各个原子的 Mulliken 价态电子的分布情况. 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. 对于 Zn 空位而言,无论是近邻杂质中心的 S (II) 还是远离杂质中心的 S (I),其电荷的绝对值都减少,这表明电子的转移减少,更易失去电子. 而 Zn(I) 和 Zn(III) 的

电荷数增大, Zn(II)的电荷数减小,这主要是由于 Zn 空位缺陷, S 原子存在未配对的价电子导致. 对于 Ag 掺杂 ZnS 而言, S(II)原子的电荷变化较大, 而 S(I)的电荷变化较小, 而 Ag 原子所带电荷为 -0.02, 比 Zn 原子的平均带电数小, 这说明 Ag 的电负性比 Zn 大, 而更难失去电子. OA 方向中点上

的 Zn(II)在 Ag 掺杂、Zn 空位体系中, 所带电荷都是最小, 说明此位置的 Zn 原子对空位与掺杂的响应最强, 这是因为在与杂质原子或空位最近邻的 8 个 Zn 原子中, 在 (100) 面上的四个原子, 即 Zn (II), 要比在 (010) 面上的四个原子与其他原子间的相互作用弱.

表1 本体、Zn 空位和 Ag 掺杂 ZnS 晶体的 Mulliken 电荷分布

种类	离子	s	p	d	总态	电荷/e	
本体	Zn	1—8	0.56	0.99	9.98	11.53	0.47
	S	1—8	1.82	4.66		6.47	-0.47
Zn 空位	Zn	1(I)	0.51	0.94	9.98	11.43	0.57
		2(II)	0.71	1.01	9.96	11.68	0.32
		3(III)	0.53	0.97	9.97	11.48	0.52
	S	4,5,6,7(IV)	0.58	0.98	9.97	11.52	0.48
		1,4,6,7(I)	1.83	4.62		6.44	-0.44
		2,3,5,8(II)	1.85	4.53		6.39	-0.39
掺 Ag	Zn	1(I)	0.55	0.96	9.98	11.49	0.51
		2(II)	0.57	0.98	9.97	11.54	0.46
		3(III)	0.56	0.97	9.98	11.51	0.49
	S	4,5,6,7(IV)	0.53	0.98	9.98	11.48	0.52
		1,4,6,7(I)	1.82	4.64		6.46	-0.46
		2,3,5,8(II)	1.83	4.60		6.43	-0.43
Ag	1	0.65	0.58	9.78	11.02	-0.02	

表2 中给出了 ZnS 本体、Ag 掺杂和 Zn 空位 ZnS 体系中原子间的键长、重叠布居的分布情况. 从表中可以看出, Zn—S 键长并没有因为杂质或空位的存在产生太大变化, 与本体相比只是出现了微小的偏移, 而这种偏移也是导致掺 Ag 和 Zn 空位 ZnS 超胞体积变大的原因之一, 但这种偏移对分析态密度影响不大. 重叠布居值的大小可以用来判断各种价键的离子性或共价性的强弱, 正负能用来表示是成键态, 还是反成键态, 高的重叠布居值意味着共价键相互作用较强, 而低的重叠布

居值意味着离子键相互作用更强. 从表中可以看出, 本体、Ag 掺杂和 Zn 空位 ZnS 体系中大多数 Zn—S 键的重叠布居值较大, 各类价键既有离子性又有共价性. 在 Zn 空位体系中 Zn IV—S I 键的布居值是所有价键布居值里最小的一类, 这说明其离子性在所有的 Zn—S 键中最强, 同时也说明 Zn IV 原子的外层电子在 Zn 空位 ZnS 体系导电性能方面起着重要作用. 在 Ag 掺杂体系中 Ag—S II 键的布居值为 0.37, 是所有价键布居值里最小的一个, 其离子性最强.

表2 本征、掺 Ag 与 Zn 空位 ZnS 晶体成键情况、重叠布居

键	Zn IV—S I	Zn I—S I	Zn III—S I	Zn IV—S II	Zn II—S II	Ag—S II	
本体	布居值	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	
	键长/Å	2.34021	2.34021	2.34021	2.34021	2.34021	
Zn 空位	布居值	0.43	0.55	0.44	0.59	0.53	
	键长/Å	2.36280	2.33832	2.32967	2.30910	2.32681	
掺 Ag	布居值	0.45	0.49	0.51	0.52	0.49	0.37
	键长/Å	2.36025	2.35681	2.33978	2.32579	2.33949	2.47435

3.3. 光学性质

电磁波在介质中传播,当需要考虑吸收的影响时,介电函数要用复数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述. 其中 $\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2$, $\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$, 可用 $\epsilon_1(\omega), \epsilon_2(\omega)$ 描述晶体的光学性质,也可以用 n, k 来描述光学性质,二者是等价的^[20]. 利用Kramers-Krönig 关系,可以推导出晶体的介电函数的虚部、实部、吸收系数、反射系数等. 具体推导过程请参阅文献[20,21],这里只给出与我们计算有关的内容.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \cdot \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|e \cdot M_{V,C}(\mathbf{K})|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]^3 - \hbar^2\omega^2}, \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda_0}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (5)$$

其中 C 和 V 分别为导带和价带, BZ 为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, $|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, λ_0 是光在真空中的波长, ω 为角频率, $E_C(\mathbf{K})$ 和 $E_V(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级.

从介电函数虚部出发可以推导出复折射率、吸收系数、反射系数等光学常数,因此介电常数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 反映了能级间电子跃迁所产生的光谱机理,体系在较小波矢下对光场的线性响应由复介电常数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 决定^[22],从某种意义上来说,介电函数虚部比宏观光学常数更能表征材料的物理特性,更容易和物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来^[23].

介电峰位的分布与电子结构直接相关,能反映出电子从价带到导带的跃迁过程,但不能将介电峰简单地理解为两个能级之差,这是因为在电子吸收光子发生跃迁的过程中,多个能级间的跃迁会对同一个介电峰有贡献. 为了准确的反应物质的光学性

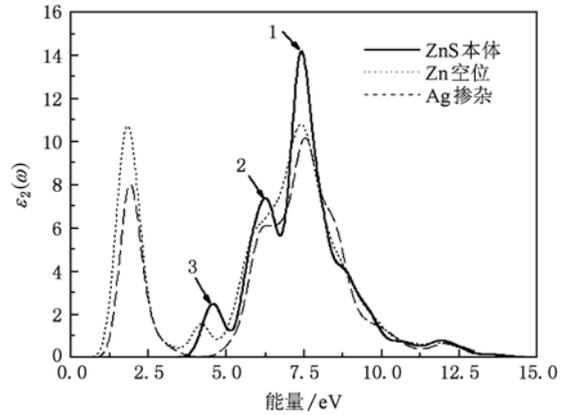


图8 ZnS 本体、掺 Ag 和 Zn 空位体系介电常数虚部 ϵ_2

质,我们在计算当中使用了剪刀算符修正,修正过的结果如图8所示. 从图8中可以看出,对于 ZnS 本体而言,在 3.7 eV 附近存在着光波吸收阈值,这一能量值与实验带隙值(3.78 eV)^[13] 相对应. 能量位置与带隙宽度的能量相对应,光子能量大于 3.7 eV 的介电峰是由价带电子向导带跃迁产生的,在能量大于 3.7 eV 能量范围内主要存在三个介电峰(如图所示),介电峰位的分布与电子结构直接相关,对照 ZnS 本体的电子结构我们可得,在能量值为 4.8 eV 附近的峰3主要来自 S3p 和 Zn4s 轨道间的跃迁,能量约为 6.3 eV 的峰2主要来自 S3p 和 Zn3d 轨道间的跃迁,峰1能量约为 7.5 eV 主要来自 Zn3d 和 S3s 轨道间的跃迁.

而对于 Zn 空位 ZnS 体系,由于 Zn 空位的存在,在 1.9eV 附近出现了较强的介电峰,这主要是导带电子向空位能级跃迁产生的,使得介电峰拓展到可见光区,使可见光区电子跃迁大大增加. 与 ZnS 本体相比,整个介电峰出现了红移,峰2和峰3强度有所下降,并向低能方向出现了偏移,峰1的强度有所减弱,但峰位没有太大变化.

对于 Ag 掺杂 ZnS 体系,由于 Ag 原子的引入,在 2.0 eV 附近出现了一个较强的介电峰,这主要是由于导带电子到价带顶附近的杂质能级跃迁产生的. 与 ZnS 本体相比,峰3被掩盖掉,峰2和峰1强度有所减弱,峰位没有太大变化,但在可见光区电子跃迁明显增强.

4. 结 论

本文采用第一性原理的平面波赝势方法

(PWP)和广义梯度近似(GGA)方法,对本征、Ag掺杂和Zn空位闪锌矿相ZnS的超晶胞结构进行了优化,详细讨论了三种体系下的电子结构和光学性能.从中我们可以发现:1)在Ag掺杂与Zn空位ZnS体系,由于缺陷的存在晶体体积略有膨胀,原子间的键长与ZnS本体相比略有变化,原子的电荷量因为成键性质的变化而发生了一定的变化;由于缺陷能级的引入,在可见光区均出现了一个较强的介电峰,电子在可见光区的跃迁显著增强,大大改善了ZnS在可见光区的光学性质.2)Zn空位ZnS体系在费米面附近出现了空

位能级,价带顶能级处于半满状态,电导率和发光性能大大提高,但由于Zn空位缺陷价带顶到本体价带顶的能级差较大,单纯的由Zn空位缺陷实现p型导电ZnS较为困难;Ag掺杂ZnS体系由于杂质原子能级的存在,导带底能带向低能方向偏移,在价带顶附近出现了深受主能级,致使价带中空穴的浓度较低,p型ZnS通过单纯掺Ag较难实现.

浙江大学物理系谭明秋教授在计算软件上提供的帮助和对工作的指导,在此对谭明秋教授表示诚挚的感谢.

- [1] Bevilacqua G, Martinell L, Vogel E E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155338
- [2] Fazzio M, Caldas J, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3430
- [3] Biernacki S W, Roussos G, Schulz H J 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 5615
- [4] Guozhen Shen, Yoshio Bando, Dmitri Golberg 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 123107
- [5] Prevenslik T V 2000 *J. Lumin* **87** 1210
- [6] Calandra P, Goffredi M, Liveri V T 1999 *Collids Surf. A* **160** 9
- [7] Ding S F, Fan G H, Li S T, Xiao B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4062 (in Chinese) [丁少锋、范广涵、李述体、肖冰 2007 物理学报 **56** 4062]
- [8] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳、曹全喜、李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [9] 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]
- [10] Hu Z G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Ch Q Y, Dong C J, Linhu R F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1166 (in Chinese) [胡志刚、段满益、徐明、周勋、陈青云、董成军、令狐荣锋 2009 物理学报 **58** 1166]
- [11] Hou Q Y, Zhao C W, Jin Y J, Guan Y Q, Lin L, Li J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4156 (in Chinese) [侯清玉、赵春旺、金永军、关玉琴、林琳、李继军 2010 物理学报 **59** 4156]
- [12] Hu Y J, Cui L, Zhao J, Teng Y Y, Zeng X H, Tan M Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4079 (in Chinese) [胡永金、崔磊、赵江、滕玉永、曾祥华、谭明秋 2007 物理学报 **56** 4079]
- [13] Oleg Z, Angel R, Blasé X, Marvin L C, Steven G Louie 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10780
- [14] He K H, Yu F, Ji G F, Yan Q L, Zhen S K 2006 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **20** 56 (in Chinese) [何开华、余飞、姬广富、颜其礼、郑澍奎 2006 高压物理学报 **20** 56]
- [15] Perdew J P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [16] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens Matter* **14** 2717
- [17] Hsu N J, Wang C H 2004 *Journal of China Institute of Technology* **31** 121
- [18] Dang S H, Li C X, Han P D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4137 (in Chinese) [党随虎、李春霞、韩培德 2009 物理学报 **58** 4137]
- [19] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐容锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [20] Huang K, Han R Y 1988 *Solid-State Physics* (Beijing: Hep. Press) p438 [黄昆 1988 固体物理学(北京:高等教育出版社)第438页]
- [21] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p76 [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(北京:科学出版社)第76页]
- [22] Feng J, Xiao B, Chen J C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5990 (in Chinese) [冯晶、肖冰、陈敬超 2007 物理学报 **56** 5990]
- [23] Guo J Y, Zhong G, He K H, Chen J Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3740 (in Chinese) [郭建云、郑广、何开华、陈敬中 2008 物理学报 **57** 3740]

Electronic structure and optical properties of Ag-doping and Zn vacancy impurities in ZnS*

Li Jian-Hua Zeng Xiang-Hua[†] Ji Zheng-Hua HuYi-Pei Chen Bao Fan Yu-Pei

(College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(Received 3 July 2010; revised manuscript received 24 August 2010)

Abstract

The geometrical structures of Ag-doped ZnS, that with Zn vacancies and pure zinc blend were optimized by means of plane wave pseudo-potential method (PWP) with generalized gradient approximation (GGA). The electronic structure and optical properties of the three systems were calculated and the reason why p type ZnS is difficult to form was given theoretically. Equilibrium lattice constant, band structure, electronic structures and optical properties were discussed in detail. The results reveal that, in Ag-doped ZnS and Zn vacancy systems, due to the introduction of the defect level, the band gap is reduced and electronic transition in the visible region is obviously enhanced.

Keywords: ZnS, impurities, electronic structures, optical properties

PACS: 71.15. Ap, 71.15. Mb, 71.20.- b, 78.66. Hf

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BG2007026).

[†] Corresponding author. E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn