

Mg 和 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 电子结构的分析\*万文坚 姚若河<sup>†</sup> 耿魁伟

(华南理工大学电子与信息学院, 广州 510640)

(2010年5月29日收到; 2010年10月8日收到修改稿)

从能带结构和态密度分析了黄铜矿 CuAlS<sub>2</sub> 的电子结构. 对比未掺杂 CuAlS<sub>2</sub>, 从晶体结构、电子结构、电荷密度分布讨论了 Mg 和 Zn 替位 Al 掺杂对 CuAlS<sub>2</sub> 的影响. 结果表明: Mg 和 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 都导致晶格常数增大, Mg 掺杂晶胞体积增大更多; 掺杂在价带顶引入受主态, 形成 p 型导电; Mg 掺杂比 Zn 掺杂的受主能级电离能略小; 而 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 体系总能更低, 晶格结构更稳定.

**关键词:** CuAlS<sub>2</sub>, p 型掺杂, 电子结构, 能带结构

**PACS:** 71.20.Nr, 71.20.-b, 61.72.U-, 68.55.Ln

## 1. 引言

$M_{\text{I}} - M_{\text{III}} - M_{\text{VI}2}$  ( $M_{\text{I}} = \text{Cu, Ag}; M_{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}; M_{\text{VI}} = \text{S, Se, Te}$ ) 黄铜矿系化合物<sup>[1-3]</sup> 为直接带隙半导体, 是一类优良的光电子材料. 其中 CuAlS<sub>2</sub><sup>[4-6]</sup> 的室温禁带宽度为 3.49 eV, 激子束缚能为 70 meV, 比 ZnO, ZnS 以及 GaN 的激子束缚能更大, 可用于高效的紫外光发射; CuAlS<sub>2</sub> 由于价带顶产生 Cu 3d 与 S 3p 轨道杂化, S 对空穴的局域化作用被削弱, 空穴可较自由地移动, 具有比 CuAlO<sub>2</sub> 更好的 p 型导电性能<sup>[7]</sup>.

关于 CuAlS<sub>2</sub> 的掺杂改性已有一些研究. 贫铜 CuAlS<sub>2</sub> 材料<sup>[7]</sup> 尽管能够产生更多铜空位, 但由于破坏了 Cu—S 网络载流子输运路径, p 型导电性能反而更差; 富硫 CuAlS<sub>2</sub> 材料<sup>[8]</sup> 相比于化学计量配比体相, 载流子浓度增加, p 型导电性增强, 体材料电导率达到  $4.6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 用 Mg 替位 Al, 放电等离子烧结制备掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 体材料<sup>[9]</sup>, 电导率可达  $41.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; 用 Zn 替位 Al, 渠道火花烧蚀制备掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 薄膜<sup>[10]</sup>, 电导率高达  $63.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; 脉冲等离子沉积制备 Zn 掺杂薄膜<sup>[11]</sup>, 薄膜电导率达到  $50.9 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 上述实验表明, Mg 以及 Zn 能够显著增强 CuAlS<sub>2</sub> 导电性能, 但目前尚未有 Mg 或 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 理论研究的详细报道. 本文采用第一性原理

平面波赝势法 (PWP)<sup>[12]</sup> 对未掺杂及 Mg 和 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 的能带结构、态密度分布和差分电荷密度进行了计算和分析.

## 2. 理论模型和计算方法

稳定相 CuAlS<sub>2</sub> 为四方晶系黄铜矿结构, 属于  $\bar{1}42d$  空间群. 晶格常数  $a = b = 5.3336 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4440 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.958$ <sup>[13]</sup>. CuAlS<sub>2</sub> 惯用晶胞如图 1 所示, 包含有 16 个原子, 每个原子均为 4 配位: 1 个 S 与 2 个 Al 和 2 个 Cu 配位, 1 个 Cu 或 1 个 Al 与 4 个 S 配位. 本文计算考虑 Al 的替位掺杂, 采用  $2 \times 2 \times 1$  超原胞, 共包含 64 个原子, 用 1 个 Mg 原子或 1 个 Zn 原子取代超原胞中的 1 个 Al 原子进行掺杂计算, 掺杂率为 6.25%.

计算由基于密度泛函理论的从头算量子力学程序 CASTEP<sup>[14]</sup> 来完成. 采用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用, 选取各元素的价电子组态分别为 Cu:  $3d^{10} 4s^1$ , Al:  $3s^2 3p^1$ , S:  $3s^2 3p^4$ , Mg:  $2p^6 3s^2$ , Zn:  $3d^{10} 4s^2$ . 平面波截止能  $E_{\text{cut}}$  选取为 300 eV, 交换-关联能采用改进的广义梯度近似 (PBE-GGA) 来处理. 总能量和电荷密度在布里渊区的积分使用 Monkhorst-Pack 方案, 选择  $k$  网格为  $2 \times 2 \times 2$ , 快速傅里叶变换 (FFT) 网格取  $54 \times 54 \times 54$ . 自洽场运算采用 Pulay 密度混合法, 自洽场精度设为每原子

\* 广东省科技计划 (批准号: A1100501) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: phrhyao@scut.edu.cn

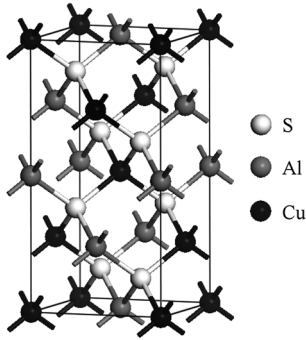


图1 CuAlS<sub>2</sub> 晶胞示意图

$2 \times 10^{-6}$  eV. 采用 BFGS 算法对模型的几何结构进行优化,优化参数如下:原子间相互作用力收敛标准为  $0.05 \text{ eV/\AA}$ ,单原子能量收敛标准为  $2 \times 10^{-5}$  eV,原子最大位移收敛标准为  $0.002 \text{ \AA}$ ,晶体内部应力收敛标准为  $0.1 \text{ GPa}$ .

### 3. CuAlS<sub>2</sub> 的电子结构

图2和图3分别给出了CuAlS<sub>2</sub>的能带结构和态密度分布,包括各元素的分波态密度和总体态密度.从图2可以看出黄铜矿CuAlS<sub>2</sub>的价带由  $-7.1 \text{ eV}$  到  $-3.3 \text{ eV}$  的下价带和  $-1.9 \text{ eV}$  到  $0 \text{ eV}$  的上价带组成,价带顶出现3个子带,最上面的子带与下面2个子带由晶体场分裂所致,下面2个子带由自旋-轨道耦合分裂形成<sup>[15]</sup>,3个子带在布里渊区中心G点的能量依次为  $0, -0.168, -0.169 \text{ eV}$ ,计算(公式参见文献[15])得出自旋-轨道耦合分裂能  $\Delta_{so}$  为  $-0.011 \text{ eV}$ ,晶体场分裂能  $\Delta_{cf}$  为  $-0.158 \text{ eV}$ ,实验值<sup>[16]</sup>  $\Delta_{so}$  约为  $0 \text{ eV}$ , $\Delta_{cf}$  为  $-0.13 \text{ eV}$ ,两者接近.能带图显示CuAlS<sub>2</sub>具有直接带隙结构,价带顶和导带底都位于布里渊区的G点处.计算的禁带宽度  $E_g$  为  $1.93 \text{ eV}$ ,尽管采用了广义梯度近似(GGA),但与实验值  $3.4 \text{ eV}$ <sup>[7]</sup>和  $3.50 \text{ eV}$ <sup>[4]</sup>相比偏小,这主要是由于GGA近似存在计算值偏低的普遍性问题.

从图3可看出,上价带主要由Cu 3d, S 3p组成,还有少量的Cu 3p, Al 3p, Al 3s,下价带主要由S 3p, Cu 3d, Al 3s, Al 3p组成,还有少量的Cu 4s, Cu 3p.对于  $-14.5 \text{ eV}$  到  $-12.8 \text{ eV}$  的价带,主要由S 3s, Al 3p和Al 3s组成,与其他2个价带之间的相互作用较弱.从态密度看CuAlS<sub>2</sub>的导带比较分散,主要由Al 3p, Al 3s, Cu 3p, Cu 4s以及少量的S 3p

组成.价带顶和导带底分别取决于Cu 3d和Al 3p,上价带主要由Cu 3d组成.由于Cu原子之间d-d轨道相互作用,产生更高的价带态,表现出较强的非局域性,有利于空穴的迁移.从图2也可以看出价带顶附近能量起伏较大,空穴具有较小的有效质量.这也是CuAlS<sub>2</sub>容易表现出p型导电以及容易实现p型掺杂的一个重要原因.

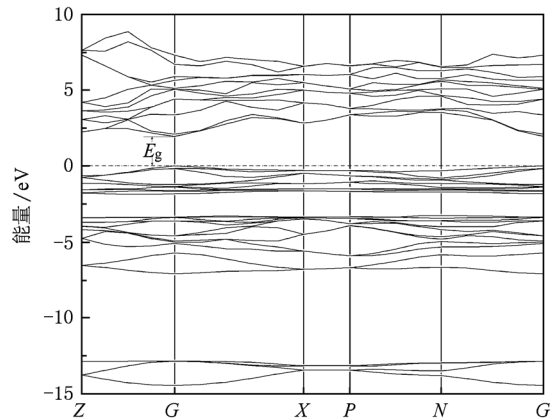


图2 CuAlS<sub>2</sub> 的能带结构

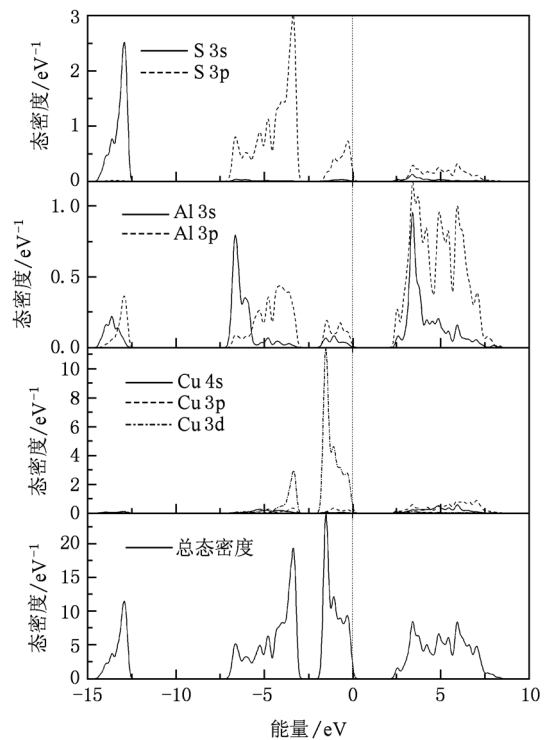


图3 CuAlS<sub>2</sub> 的态密度分布

## 4. CuAlS<sub>2</sub> 掺杂的计算

### 4.1. 晶体结构

对非掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 以及 Mg 和 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 模型进行了几何结构优化,优化后的晶胞参数见表 1,其中实验值取自文献[9,10].从表 1 可以看出,Mg 和 Zn 掺杂均使晶格常数增大,对于 CuAlS<sub>2</sub>: Mg, *a* 增大 0.25%, *c* 增大 0.35%;对于 CuAlS<sub>2</sub>: Zn, *a* 增大 0.38%, *c* 增大非常小.晶胞体积分别增大 0.84% 和 0.77%.由于 Mg 和 Zn 的离子半径分别为 0.072 和 0.074 nm,比 Al 离子半径 0.053 nm 大,且 Mg 的电负性较弱,在置换 Al 后与 S 形成了较强离子性的共价键,形成的 Mg—S 和 Zn—S 键的键长比 Al—S 的键长大,从而增大了晶格常数. Mg 和 Zn 掺杂相比较,掺 Mg 后晶格常数 *c* 相对增大更多,晶胞体积增加程度更大.从能量上看,掺杂后的体系总能比未掺杂体系的总能低,这是由于 Mg 和 Zn 的化学势比 Al 的化学势更低,导致掺杂后体系总能降低.值得注意的是,Zn 掺杂体系总能较 Mg 掺杂体系总能更低,说明 Zn 占据 Al 位置形成的 Zn<sub>Al</sub> 缺陷较 Mg 占据 Al 位置形成的 Mg<sub>Al</sub> 缺陷更稳定.实验也证明了这一点,CuAlS<sub>2</sub> 中 Mg 掺杂率在 0—6% 之间能保持黄铜结构,当 Mg 掺杂率为 8% 时,体系就会出现 Cu<sub>x</sub>S 杂质相,表现出不稳定性,而 Zn 掺杂率在 0—10% 之间体系仍保持黄铜矿结构<sup>[9,10]</sup>.

表 1 CuAlS<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>: Mg, CuAlS<sub>2</sub>: Zn 晶胞参数和总能

晶体参数	CuAlS <sub>2</sub>	CuAlS <sub>2</sub> : Mg	CuAlS <sub>2</sub> : Zn
<i>a</i> /Å	5.2808	5.2938	5.3009
<i>a</i> (实验值)/Å	5.3351	5.3600	5.3387
<i>c</i> /Å	10.4340	10.4703	10.4346
<i>c</i> (实验值)/Å	10.4352	10.4810	10.4490
晶胞体积/Å <sup>3</sup>	290.973	293.425	293.208
总能/eV	-7887.058	-8117.904	-8301.998

### 4.2. 电子结构

图 4—8 分别为 CuAlS<sub>2</sub>: Mg 和 CuAlS<sub>2</sub>: Zn 掺杂情况的能带结构和分波态密度分布.由此可以看出,两种情况下的能带结构和态密度十分相似,电子态都发生了简并.

掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 的能带结构显示费米能级进入价

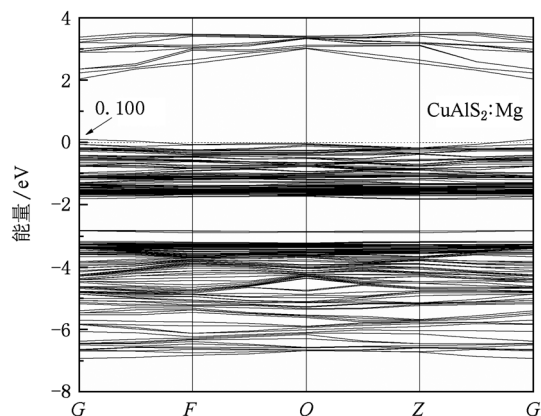


图 4 CuAlS<sub>2</sub>: Mg 的能带结构

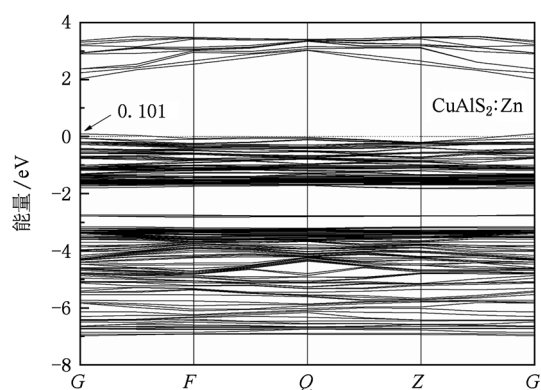


图 5 CuAlS<sub>2</sub>: Zn 的能带结构

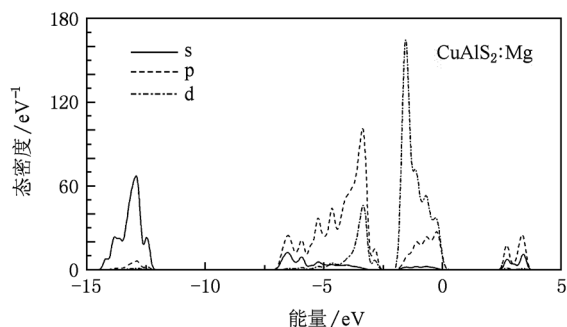


图 6 CuAlS<sub>2</sub>: Mg 的分波态密度

带顶,形成简并态,如图 4 和图 5 所示.掺杂使 CuAlS<sub>2</sub> 价带出现多余的空穴载流子,在费米能级附近引入受主能级.从掺杂后的分波态密度(图 6 和图 7)可以看出费米能级附近的态密度主要来源于 d 和 p 轨道,受主能级是杂质原子和 Cu 3d 以及 S 3p 作用的结果,而不是杂质原子直接形成的能级.经分析可知,杂质原子 Mg 和 Zn 均未在价带顶和导带低附近直接引入明显的电子态,这一点从 Mg 和 Zn

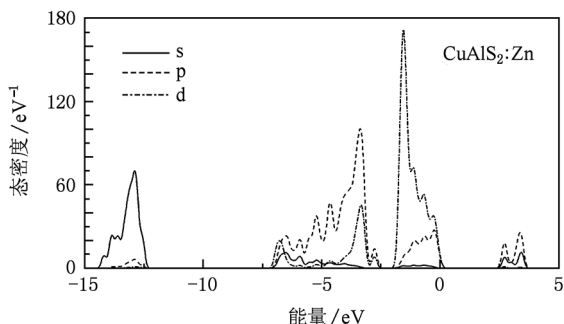


图7 CuAlS<sub>2</sub>:Zn 的分波态密度

掺杂分态密度图上价带顶和导带底相似程度也可以看出。

从分波态密度图可以看出, Mg 和 Zn 的掺杂都使导带的局域性更强, 导带底稍稍向高能端移动, 导带底分别为 2.046 和 2.025 eV. 这可能是由于 Mg 和 Zn 替代 Al 以后, Al 原子减少, Al 3p 和 Al 3s 轨道之间以及与 Cu 3p 和 Cu 4s 相互作用减弱, 使得态密度分布变得更集聚. 此外, 掺杂后晶格常数变大, 各轨道之间杂化减弱以及掺入二价元素后体系费米能级降低等, 也可能是导致导带局域性增强, 导带底抬高的原因.

Mg 和 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 两个受主能级分别位于费米能级之上 0.100 和 0.101 eV 处, 表明 Mg 占据 Al 位置形成的受主能级更容易电离产生空穴, Mg 比 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 更容易实现 p 型电导, 但两者相差并不是太大. 这种结果与实验<sup>[9,10]</sup> 符合得较好, Mg 掺杂率在 4%—6% 之间, Zn 掺杂率在 2%—10% 之间均能形成良好的 p 型电导, 体材料电导率均大于 5 S · cm<sup>-1</sup>, 掺杂率同为 6% 时, 体材料 CuAlS<sub>2</sub>: Mg 的电导率为 41.7 S · cm<sup>-1</sup>, CuAlS<sub>2</sub>: Zn 的电导率为 18.8 S · cm<sup>-1</sup>.

### 4.3. 差分电荷密度分布

图 8 为 CuAlS<sub>2</sub> 及 Mg 和 Zn 掺杂 CuAlS<sub>2</sub> 晶面 (110) 的差分电荷密度分布图. 由于掺杂原子外围原子的差分电荷密度变化不大, 所以此处只局部显示掺杂原子及附近几个原子的差分电荷密度. 由图 8 可看出, 在未掺杂和掺杂情况下, 原子间的成键性质差异较大, 原子间的相互作用也不同, 体系中的电荷发生了重新分配. 从图 8(a) 可以看出, 对于未掺杂的 CuAlS<sub>2</sub>, Al 和 S, Cu 和 S 之间形成了包含离子键成分的共价键, 原子周围的差分电荷密度显现

具有方向性的共价键特征. 与 Cu 相比, Al 的电负性更小, Al 周围的电子更多地转移到 S 周围, Al—S 键包含的离子键成分更多. 从图 8(b) 可以看出, 当 Mg 置换 Al 后, 由于 Mg 的电负性小, Mg 和 S 成键的离子性较强, 对比图 8(a) 和 (b) 中 S 周围的差分电荷密度分布也可以看出, 掺入 Mg 后 S 原子周围差分电荷密度分布更均匀, Mg—S 键离子性更强. 图 8(b) 中 Mg 和 S 之间电荷密度增幅较图 8(a) 中 Al 和 S 之间的要弱, 所以, Mg—S 与 Al—S 相比成键强度相对较弱. 从图 8(c) 可以看出, 当 Zn 原子置换 Al 原子后, 虽然 Zn 与 Al 的电负性相当, 但 Zn 与 S 之间形成了较强离子键成分的共价键, 成键强度比 Mg—S 键稍弱. 从图 8 中 S 原子周围的差分电荷密度分布也可以看出, 图 8(c) 中的分布最均匀, Al, Mg, Zn 和 S 成键时, Zn—S 键的离子性最强.

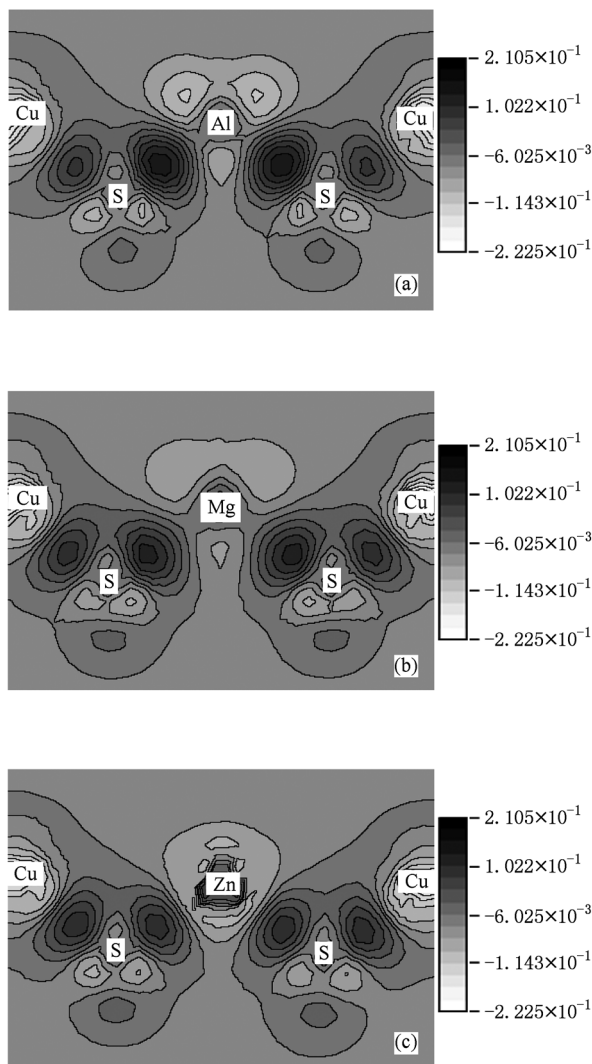


图 8 (110) 晶面的差分电荷密度分布 (a) CuAlS<sub>2</sub>; (b) CuAlS<sub>2</sub>: Mg; (c) CuAlS<sub>2</sub>: Zn (单位: e/Å<sup>3</sup>)

## 5. 结 论

通过对黄铜矿结构  $\text{CuAlS}_2$  及掺杂  $\text{CuAlS}_2$ : Mg,  $\text{CuAlS}_2$ : Zn 电子结构的分析表明: Mg 和 Zn 替位 Al 掺杂  $\text{CuAlS}_2$  晶格常数  $a$  和  $c$  均增大, 晶胞体积分别增大 0.84% 和 0.77%; 与 Al—S 键相比, 杂质原子与 S 原子成键的离子性增强, 键长增大, 成

键强度相对减弱; Zn 掺杂体系比 Mg 掺杂体系的总能量更低, 晶格结构较 Mg 掺杂体系更稳定; Mg 和 Zn 掺杂都在  $\text{CuAlS}_2$  的价带顶引入受主态, Mg 和 Zn 替位 Al 掺杂  $\text{CuAlS}_2$  均能形成良好的 p 型电导; Mg 掺杂的受主能级具有更小的电离能. Zn 与 Mg 掺杂  $\text{CuAlS}_2$  相比, 两者均能引入受主态, 受主能级电离能相差不大, 而前者导致晶格畸变更小, 掺杂体系更稳定.

- 
- [1] Brik M G 2009 *J. Phys. : Condens. Matter* **21** 485502
  - [2] Li J, Zhu J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 574 (in Chinese) [李健、朱洁 2007 物理学报 **56** 574]
  - [3] Feng J, Xiao B, Chen J C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5991 (in Chinese) [冯晶、肖冰、陈敬超 2007 物理学报 **56** 5991]
  - [4] Bhandari R K, Hashimoto Y, Ito K 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **I 43** 6890
  - [5] Kuroki Y, Okamoto T, Takata M, Osada M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 221117
  - [6] Brini R, Schmerber G, Kanzari M, Werckmann J, Rezig B 2009 *Thin Solid Films* **517** 2191
  - [7] Liu M L, Huang F Q, Chen L D 2008 *Key Eng. Mater.* **368—372** 666
  - [8] Liu M L, Wang Y M, Huang F Q, Chen L D, Wang W D 2007 *Script. Mater.* **57** 1133
  - [9] Liu M L, Huang F Q, Chen L D 2008 *Script. Mater.* **58** 1002
  - [10] Liu M L, Huang F Q, Chen L D, Wang Y M, Wang Y H, Li G F, Zhang Q 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072109
  - [11] Yang M, Wang Y H, Li G F, Shi Z, Zhang Q 2009 *J. Vac. Sci. Technol. A* **27** 1316
  - [12] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
  - [13] Brandt G, Rauber A, Schneider J 1973 *Solid State Commun.* **12** 481
  - [14] 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
  - [15] Shirakata S, Chichibu S 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 2043
  - [16] Shay J L, Tell B, Kasper H M, Schiavone H M 1972 *Phys. Rev.* **B 5** 5003

## Electronic structure of $\text{CuAlS}_2$ doped with Mg and Zn<sup>\*</sup>

Wan Wen-Jian Yao Ruo-He<sup>†</sup> Geng Kui-Wei

(School of Electronic and Information Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 29 May 2010; revised manuscript received 8 October 2010)

### Abstract

Electronic structure of chalcopyrite-type  $\text{CuAlS}_2$  is analyzed from the band structure and the density of states. Compared with bulk  $\text{CuAlS}_2$ , the effect of doping with Mg and Zn are investigated from the crystal structure, band structure, density of states and electron density difference. The results reveal that Mg and Zn substituting Al both increase the lattice constants and cell volume, yield acceptor states on the top of valence band, providing p-type conductance.  $\text{CuAlS}_2:\text{Zn}$  has a slightly larger ionization energy than  $\text{CuAlS}_2:\text{Mg}$ , while the former has lower total energy and its crystal structure is more stable.

**Keywords:**  $\text{CuAlS}_2$ , p-type doping, electronic structure, band structure

**PACS:** 71.20.Nr, 71.20.-b, 61.72.U-, 68.55.Ln

---

\* Project supported by the Science and Technology Research Program of Guangdong Province, China (Grant No. A1100501).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: phrhyao@scut.edu.cn