

# 半导体材料 $AAl_2C_4$ ( $A = Zn, Cd, Hg; C = S, Se$ ) 的电子结构和光学性质\*

陈懂 肖河阳 加伟 陈虹 周和根 李奕 丁开宁 章永凡†

(福建省光催化重点实验室 – 省部共建国家重点实验室培育基地, 福州大学化学化工学院, 福州 350108)

(2011年9月7日收到; 2011年11月25日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对具有缺陷型黄铜矿结构的半导体材料  $A^{II}Al_2C_4^{VI}$  ( $A = Zn, Cd, Hg; C = S, Se$ ) 的构型和电子结构进行研究, 并系统考察了各晶体的光学性质. 对于线性光学性质, 五种晶体在红外区和部分可见光区具有良好的透光性能, 其中  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  晶体具有适中的双折射率. 在非线性光学性质方面, 该类晶体倍频效应较强, 理论预测得到的二阶静态倍频系数均较大 ( $> 20$  pm/V). 体系的倍频效应主要来源于价带顶附近以 S/Se 价 p 轨道为主要成分的能带向含有较多 Al/Hg 价 p 成分的空带之间的跃迁. 通过与已商业化的  $AgGaC_2$  晶体光学性质的对比, 结果表明  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  是一类性能优良的红外非线性光学晶体材料.

**关键词:** 缺陷型黄铜矿结构, 密度泛函理论, 能带结构, 光学性质

**PACS:** 71.20.Nr, 78.20.Ci, 42.65.Ky

## 1 引言

由 IIB, IIIA 和 VIA 族元素组成的  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  型三元半导体材料是一类重要的功能材料, 尤其是在光电研究领域具有潜在的应用价值 [1]. 其中,  $CdGa_2Se_4$  和  $CdAl_2S_4$  晶体已被用于制作可调滤波器和紫外光电探测器 [2,3]. 同时, 该类化合物具有非中心对称结构使其也表现出二阶非线性光学性质. 例如, 实验观测到  $HgGa_2S_4$  晶体具有较强的二阶倍频效应 (SHG), 其倍频系数约为  $31.2$  pm/V [4], 高于已商业化的具有四方黄铜矿结构的  $AgGaS_2$ . 此外, 由于  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  型化合物通常具有较大的带隙, 可以预测该类晶体具有较好的抗激光损伤性能.

与经典黄铜矿型半导体材料相比 [5–8], 有关  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  型化合物的研究还相对较少 [9–12]. 在理论研究方面, Jiang 等人采用线性 muffin-tin 轨道 (LMTO) 方法对不同组成的  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  化合

物的能带结构进行了系统研究 [9], 并对它们的带隙进行了预测. Mishra 等人最近采用紧束缚 LMTO 方法考察了  $AAl_2Se_4$  ( $A = Ag, Cu, Cd, Zn$ ) 晶体的构型和电子结构 [10], 重点对 A 与 Se 原子之间的 p-d 杂化程度进行了探讨. Verma 等人采用全势能级加平面波 (FP-LAPW) 方法研究了  $ZnAl_2Se_4$  的电子结构、线性光学性质以及热学性质 [11]. 但对于  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  晶体的二阶非线性光学性质的理论研究还尚未见报道. 为此, 本文借助理论研究方法, 对 B 位原子为 Al 元素的五种  $AAl_2C_4$  ( $A = Zn, Cd, Hg; C = S, Se$ ) 晶体的电子结构、线性和二阶非线性光学性质进行系统研究, 对其可能具有的特殊光学性能进行理论预测, 为该类功能材料在实际领域中的应用提供理论依据.

## 2 计算模型和方法

本文的主要计算工作采用 VASP 程序 [13,14] 完成. 计算中采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一

\* 国家自然科学基金重大研究计划培育项目 (批准号: 90922022) 和福州大学科技发展基金 (批准号: 2008-XQ-07) 资助的课题.

† E-mail: zhangyf@fzu.edu.cn

性原理方法, 选取 PAW 型赝势和 PBE 型交换相关泛函<sup>[15]</sup>对  $AAI_2C_4$  晶体的构型和能带结构进行研究, 平面波截止能量采用程序的默认值. 在构型优化中, 所选取的  $k$  网格大小为  $9 \times 9 \times 9$ . 在得到构型的基础上, 我们进一步研究体系的线性和非线性光学性质.

晶体的光学性质与体系的介电函数相联系. 在线性响应范围内, 晶体对光电场的线性响应由复介电函数来描述:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

在实际计算中, 介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  可以通过占据和非占据能带之间的动量矩阵元求出. 然后通过 Kramers-Kronig 关系式<sup>[16]</sup>, 可以求得介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$ . 为了保证光学性质的收敛, 经过一系列测试后, 在光学性质计算中所选取的  $k$  网格大小为  $15 \times 15 \times 15$  (共产生 1688 个不可约  $k$  点). 利用复介电函数, 我们可得到体系的各种线性光学性质参数, 包括折射率 ( $n$ )、消光系数 ( $\kappa$ )、吸收系数 ( $\alpha$ ) 和反射率 ( $R$ ) 等, 其中  $n$  和  $\kappa$  与介电函数, 以及它们与其他线性光学参数之间的关系如下:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (2)$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \quad (5)$$

对于晶体的二阶非线性光学性质, 目前主要有两种途径来计算二阶倍频系数: 一种是采用动量表象, 例如陈创天研究组所提出的改进的倍频系数计算方法<sup>[17]</sup>; 另一种是采用长度表象, 该方法的最初工作是由 Aversa 和 Sipe 完成的<sup>[18]</sup>, 他们通过将位

置算符分成带内贡献和带间贡献两部分, 推导出无发散性的公式. 随后, Rashkeev 等人<sup>[19]</sup>将表达式重新排列以显示出其 Kleinman 对称性. 本文将采用长度表象方法来计算各晶体的倍频系数. 根据该方法, 晶体的二阶倍频系数表示为 (以下表达式均采用原子单位制)

$$\chi^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = \chi_{\text{two-band}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) + \chi_{\text{three-band}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) \quad (6)$$

其中  $\chi_{\text{two-band}}^{abc}$  反映双能级的贡献, 它仅包括带间跃迁的成分;  $\chi_{\text{three-band}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega)$  反映了三能级贡献, 因该项包含了三条能带. 在零频时, 可分别表示为

$$\chi_{\text{two-band}}^{abc} = \frac{1}{V} \sum_{nml,k} \frac{r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\}}{\omega_{nm}\omega_{ml}\omega_{ln}} \times [\omega_n f_{ml} + \omega_m f_{ln} + \omega_l f_{nm}], \quad (7)$$

$$\chi_{\text{three-band}}^{abc} = \frac{i}{4V} \sum_{nm,k} \frac{f_{nm}}{\omega_{mn}^2} [r_{nm}^a (r_{mn;c}^b + r_{mn;b}^c) + r_{nm}^b (r_{mn;c}^a + r_{mn;a}^c) + r_{nm}^c (r_{mn;b}^a + r_{mn;a}^b)], \quad (8)$$

上式中  $f_{nm} = f_n - f_m$  为在某个  $k$  点, 第  $n$  条能带与第  $m$  条能带的费米因子差值;  $\omega_{mn}$  为该  $k$  点的第  $m$  条能带与第  $n$  条能带之间的能级差, 即  $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ ;  $V$  为单胞体积;  $r_{mn;a}^b$  为坐标的广义算符, 定义为

$$r_{mn;a}^b = \frac{r_{nm}^a \Delta_{mn}^b + r_{nm}^b \Delta_{mn}^a}{\omega_{nm}} + \frac{i}{\omega_{nm}} \sum_l (\omega_{lm} r_{nl}^a r_{lm}^b - \omega_{nl} r_{nl}^b r_{lm}^a), \quad (9)$$

其中  $\Delta_{mn}^a = (p_{nn}^a - p_{mm}^a)/m$  为第  $n$  条能带与第  $m$  条能带之间电子速度差.

当入射光的频率发生改变时,  $\chi_{\text{two-band}}^{abc}$  和  $\chi_{\text{three-band}}^{abc}$  的表达式分别为

$$\chi_{\text{two-band}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{nml,k} \frac{r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\}}{(\omega_{ln} - \omega_{ml})} \left[ \frac{2f_{nm}}{\omega_{mn} - 2\omega} + \frac{f_{ln}}{\omega_{ln} - \omega} + \frac{f_{ml}}{\omega_{ml} - \omega} \right], \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{three-band}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = & \frac{i}{2V} \sum_{nm,k} f_{nm} \left[ \frac{2}{\omega_{mn}(\omega_{mn} - 2\omega)} r_{nm}^a (r_{nm;c}^b + r_{nm;b}^c) \right. \\ & + \frac{1}{\omega_{mn}(\omega_{mn} - \omega)} (r_{nm;c}^a r_{mn}^b + r_{nm;b}^a r_{mn}^c) \\ & + \frac{1}{\omega_{mn}^2} \left( \frac{1}{\omega_{mn} - \omega} - \frac{4}{\omega_{mn} - 2\omega} \right) r_{nm}^a (r_{mn}^b \Delta_{mn}^c + r_{mn}^c \Delta_{mn}^b) \\ & \left. - \frac{1}{2\omega_{mn}(\omega_{mn} - \omega)} (r_{nm;a}^b r_{mn}^c + r_{nm;a}^c r_{mn}^b) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

根据上述原理, 我们编写了计算线性 and 二阶非线性光学性质的程序模块, 该程序模块与 VASP 软件配合使用, 运行时所输入参数包括单胞体积、各能带能量本征值、起始终止能带以及跃迁矩阵元等. 该程序模块的可靠性已在前文对  $\text{LiAsSe}_2$  和  $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$  体系的研究中得到验证<sup>[20,21]</sup>. 此外, 由于纯 DFT 方法一般低估了半导体带隙, 因此, 在实际光学性质计算中需引入剪刀差因子将导带整体上移来校正带隙, 以获得可靠的光学性能参数.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 构型优化结果和电子结构

$AB_2C_4$  晶体属于四方晶系  $I\bar{4}$  空间群, 其单胞构型 (见图 1(a)) 来源于经典的  $ABC_2$  型黄铜矿结构 (见图 1(b)). 由图 1 可以看出,  $AB_2C_4$  型晶体的单胞可以看作  $ABC_2$  型单胞缺失了 2 个 A 原子而形成的, 即对应于缺陷型黄铜矿结构. 形成缺陷后, 为了单胞保持电中性, 需引入了第二副族的过渡金属原子 (Zn, Cd 和 Hg) 来代替  $ABC_2$  型单胞中剩下的 A 原子. 虽然两种构型 A 和 B 原子均为四配位, 但 C 原子的配位数却不同. 在  $AB_2C_4$  型结构中 C 原子为三配位, 它与周围 1 个 A 原子和 2 个 B 原子形成三角锥结构. 因此, 与黄铜矿构型相比, 缺陷后单胞的对称性下降, 这有利于增大体系的非线性极化率和二阶倍频效应.

表 1 给出 5 种  $AA_2C_4$  晶体的单胞构型优化结果, 并列出了相应的实验结果以供比较. 总体上看, 理论预测得到的单胞参数  $a$  和  $c$  以及单胞体积均比实验值稍大, 其原因与本文所采用的 GGA 型泛函通常是低估原子间的结合强度有关. 同时, 由表 1

数据可以看出, 当 A 原子不变时, 单胞参数和单胞体积随 C 原子序数的增大而变大.

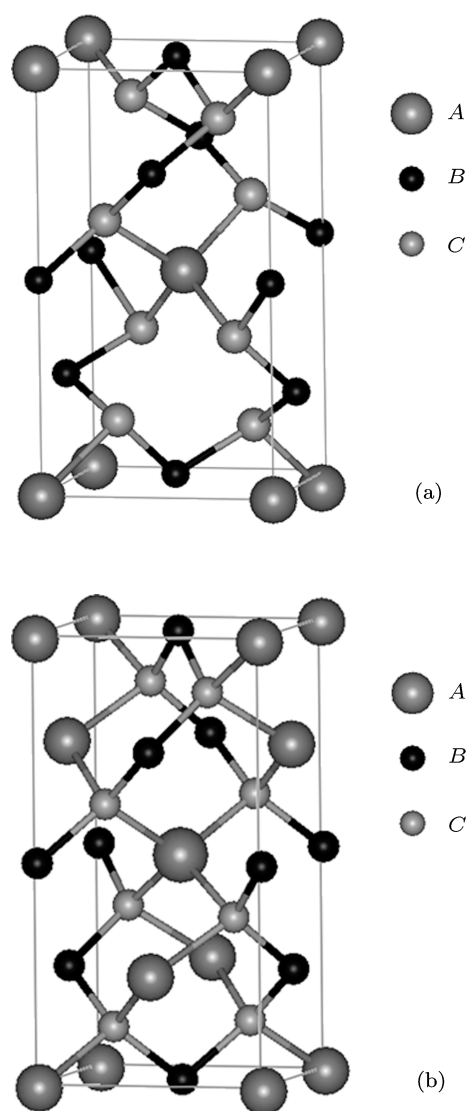


图 1 单胞构型图 (a) 缺陷型黄铜矿结构; (b) 完整黄铜矿结构

表 1  $AA_2C_4$  ( $A = \text{Zn, Cd, Hg}; C = \text{S, Se}$ ) 晶体单胞参数和带隙的实验值与计算结果

晶体	$a/\text{\AA}$		$c/\text{\AA}$		体积 / $\text{\AA}^3$		$E_g/\text{eV}$		Scissor/eV
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	
$\text{CdAl}_2\text{S}_4$	5.5528 <sup>a)</sup>	5.5979	10.1081 <sup>a)</sup>	10.2239	311.67 <sup>a)</sup>	320.39	3.40 <sup>f)</sup>	2.81(2.61)	0.59
$\text{CdAl}_2\text{Se}_4$	5.7606 <sup>b)</sup>	5.8636	10.7147 <sup>b)</sup>	10.8664	355.56 <sup>b)</sup>	373.61	3.07 <sup>g)</sup>	2.02(2.13)	1.05
$\text{HgAl}_2\text{S}_4$	5.5059 <sup>c)</sup>	5.6010	10.1918 <sup>c)</sup>	10.3140	308.96 <sup>c)</sup>	323.56	3.43 <sup>h)</sup>	2.11(2.18) <sup>h)</sup>	1.32
$\text{HgAl}_2\text{Se}_4$	5.7183 <sup>d)</sup>	5.8281	10.7643 <sup>d)</sup>	10.9158	351.98 <sup>d)</sup>	370.77	2.83 <sup>h)</sup>	1.46(1.57) <sup>h)</sup>	1.37
$\text{ZnAl}_2\text{Se}_4$	5.503 <sup>e)</sup>	5.6143	10.9 <sup>e)</sup>	10.9854	330.08 <sup>e)</sup>	346.26	3.31 <sup>f)</sup>	2.17(2.23)	1.14

a)[22], b)[23], c)[24], d)[25], e)[26], f)[27], g)[28], h)[9].

能带计算结果表明, 五种  $AAI_2C_4$  晶体具有类似的能带结构, 只是当  $C$  位为  $S$  原子时, 为间接带隙半导体; 若为  $Se$  原子时, 则为直接带隙半导体. 图 2(a) 以  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  为例, 给出了相应的能带图. 对于  $HgAl_2S_4$ , 其价带顶 (VBM) 位于布里渊区  $X$  点, 导带底 (CBM) 位于  $\Gamma$  点; 而  $HgAl_2Se_4$  的 VBM 和 CBM 均位于  $\Gamma$  点处. 为了便于能带结构的分析, 图 2(b) 给出了两种化合物的总 DOS 图以及部分原子轨道的分 DOS 图. 由图可见, 处在能量较低区域 (约  $-12$  eV) 的能带主要成分为  $S/Se$  原子的价层  $s$  轨道; 位于  $-6.0$  eV 附近走势较为平坦的那些能带主要来自  $Hg$  的  $5d$  轨道; 对于  $-5.0-0$  eV 之间的价带, 主要成分为  $Hg$

原子和  $S/Se$  原子的价  $p$  轨道, 其中靠近价带底的能带中  $Hg$  的贡献要高于  $S/Se$  原子, 而靠近 VBM 的能带则相反,  $S/Se$  贡献高于  $Hg$  原子. 在空带中, 处于费米能级上方的孤立能带主要成分为  $Hg$  原子的  $6s$  轨道; 位于更高能级区域的导带则还含有较多  $Al$  原子的贡献. 对于其他  $AAI_2C_4$  体系的 DOS 分布与图 2 相似, 只是上述各组能带之间的相对位置有所不同. 此外, 与完整  $ABC_2$  黄铜矿型晶体相比, 二者 VBM 的主要成分均为  $C$  位原子的价层  $p$  轨道. 但由于  $A$  位原子类型不同 ( $ABC_2$  化合物中  $A$  原子为  $IB$  族元素), CBM 的组成有所不同. 对于  $ABC_2$  型晶体, 其 CBM 主要成分为  $B$  原子的贡献. 例如  $AgAlS_2$  中  $Al$  原子对 CBM 的贡献最为显著.

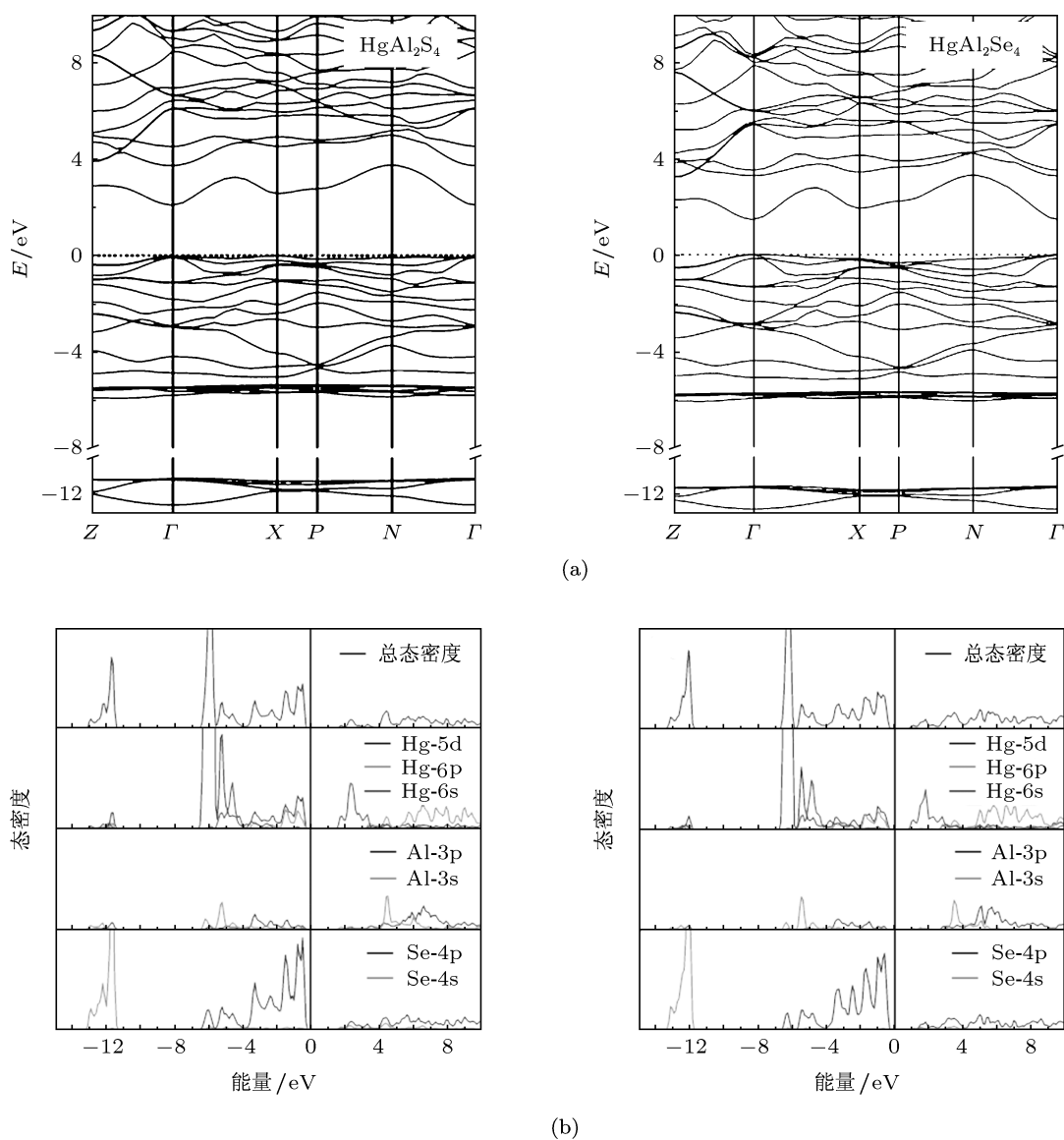


图 2  $HgAl_2C_4$  ( $C = S, Se$ ) 的能带图和态密度 (DOS) 图 (a) 能带图; (b) 总 DOS 和分 DOS 图 (图中费米能级为能量零点)

表 1 列出了 5 种  $AAI_2C_4$  化合物带隙的理论预测值、实验测量值以及以下光学性质计算中所采用的剪刀差因子. Jiang 等人曾在 LDA 方法得到带隙的基础上, 对数十种  $AB_2C_4$  型晶体的带隙进行修正, 校正后的带隙均与实验值符合较好 [9]. 由于  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  带隙的实验值还未见报道, 为此本文对这两种晶体选取 Jiang 等人修正后的带隙 (分别为 3.43 和 2.83 eV) 作为实验带隙. 由表 1 所给出的实验带隙值可知, 这里所关注的五种晶体均为宽禁带半导体. 本文采用 PBE 泛函得到的带隙与 LDA 结果相近, 均比实际带隙来得小. 同时, 当 A 位原子相同时,  $AAI_2S_4$  的带隙要比  $AAI_2Se_4$  来得大.

### 3.2 线性光学性质

$AAI_2C_4$  化合物属于四方晶系, 为单轴晶体, 在光学主轴坐标系中, 介电函数有两个分量 ( $\epsilon^{xx} = \epsilon^{yy}$  和  $\epsilon^{zz}$ ). 计算结果表明 5 种晶体的介电函数具有相似的变化情况. 图 3 以  $HgAl_2S_4$  为例, 给出了介电函数实部 ( $\epsilon_1$ ) 和虚部 ( $\epsilon_2$ ) 随能量的变化曲线. 对于  $\epsilon_1$ , 在光子能量较低 ( $< 4.6$  eV) 区域,  $\epsilon_1^{xx}$  和  $\epsilon_1^{zz}$  分量均逐渐增大, 其中  $\epsilon_1^{xx}$  分量要略大于  $\epsilon_1^{zz}$ ; 达到最大值后, 二者呈现出锯齿型下降趋势. 对于  $\epsilon_2$ , 由图 3(b) 可以看出介电函数吸收边位于 3.43 eV, 对应于  $HgAl_2S_4$  的最小带隙. 表 2 给出了零频时各化合物的静态介电常数 ( $\epsilon_1(0)$ ) 以及平均静态介电常数 ( $\epsilon_{ave}(0)$ ). 由表中数值可知, 与带隙变化趋势相反,  $AAI_2S_4$  的静态介电常

数要小于  $AAI_2Se_4$  体系. 例如,  $HgAl_2S_4$  的  $\epsilon_{ave}(0)$  为 5.908, 要低于  $HgAl_2Se_4(6.433)$ . 此外,  $ZnAl_2Se_4$  体系比较特别, 它的  $\epsilon_1^{xx}(0)$  分量小于  $\epsilon_1^{zz}(0)$ . 其结果导致  $ZnAl_2Se_4$  为正单轴晶体, 而其他四种均为负单轴晶体.

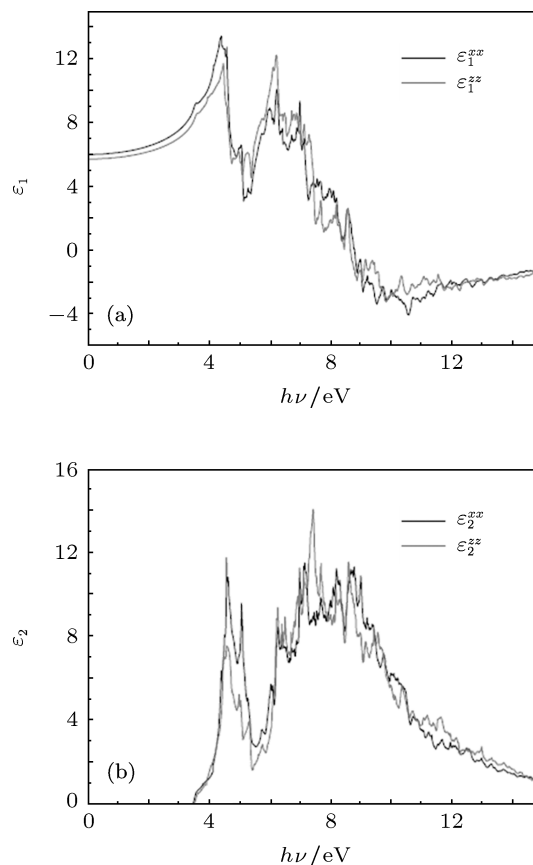


图 3  $HgAl_2S_4$  介电函数实部和虚部的变化曲线 (a) 介电函数实部 ( $\epsilon_1$ ); (b) 介电函数虚部 ( $\epsilon_2$ )

表 2  $AAI_2C_4$  ( $A = Zn, Cd, Hg; C = S, Se$ ) 晶体静态介电常数 ( $\epsilon_1(0)$ )、平均静态介电常数 ( $\epsilon_{ave}$ )、静态折射率 ( $n(0)$ ) 和静态双折射率 ( $\Delta n(0)$ ) 的计算结果

	$\epsilon_1^{xx}(0)$	$\epsilon_1^{zz}(0)$	$\epsilon_{ave}(0)$	$n_o(0)$	$n_e(0)$	$\Delta n(0) = n_o(0) - n_e(0)$
$CdAl_2S_4$	5.884	5.744	5.837	2.42566	2.39661	0.02905
$CdAl_2Se_4$	5.892	5.798	5.861	2.42742	2.40799	0.01943
$HgAl_2S_4$	6.003	5.718	5.908	2.4502	2.39115	0.05905
$HgAl_2Se_4$	6.526	6.248	6.433	2.55467	2.4996	0.05507
$ZnAl_2Se_4$	5.958	5.970	5.962	2.44086	2.44342	-0.00256

在得到介电函数基础上, 由 (2) 式可求出各晶体的折射率和双折射率大小. 其中双折射率是衡量非线性光学晶体材料性能优劣的重要指标, 适中

的双折射率 (0.06 至 0.1) 可以使晶体在较宽波段范围内实现相位匹配, 同时对入射激光束发散度的要求也不至于过高. 由表 2 给出的计算结果可知,

含 Zn 和 Cd 的  $AAI_2C_4$  晶体的双折射率均偏小, 特别是  $ZnAl_2Se_4$  的双折射率接近于零, 这也表明 5 种化合物中  $ZnAl_2Se_4$  表现出较弱的各向异性. 对于含 Hg 体系, 即  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  晶体的双折射率较为适中 (约为 0.06), 符合晶体相位匹配的要求, 因此它们适合作为倍频晶体.

根据 (4) 和 (5) 式, 我们进一步得到了 5 种化合物的反射率和吸收系数曲线, 其中  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  的计算结果见图 4. 由计算结果可知, 五种晶体的反射谱带间跃迁主要发生在 5.0 eV 之后的高能量区域, 在其他能量区域反射率均小于 50%. 其中, 在红外区和部分可见光区 ( $< 3.0$  eV),

五种晶体的反射率均低于 20%. 由吸收系数曲线可知,  $AAI_2C_4$  晶体的最强吸收峰均处在紫外区域. 由于它们的带隙较大, 因此在整个红外和部分可见光区的吸收系数均很小, 尤其在红外区 ( $< 1.6$  eV), 吸收系数为零. 综合考虑反射谱和吸收谱, 五种材料在整个红外区域均具有良好的透过性, 透光范围覆盖了整个红外波段. 由于  $AAI_2C_4$  晶体的最强吸收峰和反射峰均处于紫外区域, 所以它们可以被用来制作紫外光屏蔽或者紫外探测装置. 由图 4 可见, 当 A 原子不变时, 随着 C 原子由 S 变化为 Se, 晶体在红外区的反射率呈现出上升趋势, 同时由于体系带隙的下降, 导致吸收谱中透光范围减小.

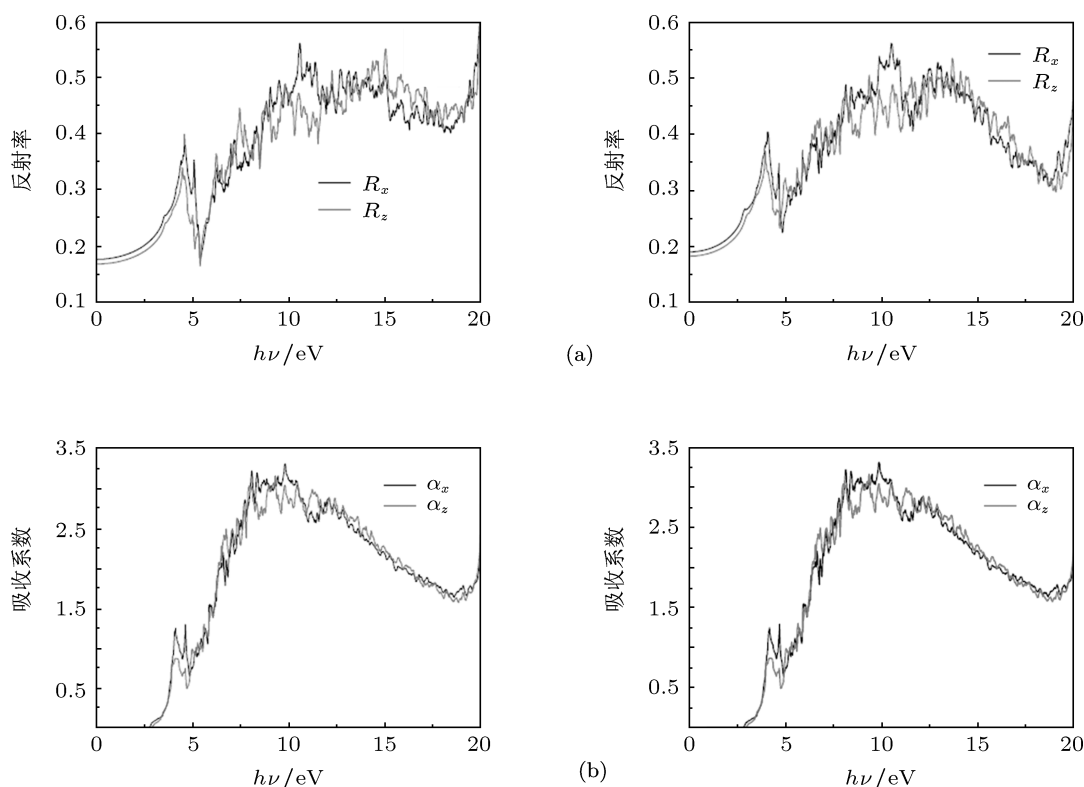


图 4  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  晶体的反射率和吸收系数变化曲线图 (a) 反射率; (b) 吸收系数

对于  $AAI_2C_4$  体系光学性质的实验研究尚未见报道. 最近, Verma 等人采用 FP-LAPW 方法考察了  $ZnAl_2Se_4$  的线性光学性质<sup>[11]</sup>, 所得到的静态介电常数 (5.56 和 5.76) 以及静态双折射率 (0.00731) 均与本文的计算结果相近.

### 3.3 二阶非线性光学性质

由 Kleinman 对称性可知, 四方晶系的二阶非线性

性倍频系数只有一个独立分量 ( $d_{14} = d_{25} = d_{36}$ ). 本文根据基于长度表象的 (6)—(8) 式和自编程序, 对  $AAI_2C_4$  体系静态倍频系数  $d_{36}$  的预测结果见表 3. 由于缺乏实验结果作为参照, 为了验证计算结果的可靠性, 我们也采用相同方法和程序模块计算了具有类似结构的  $CdGa_2S_4$  和  $HgGa_2S_4$  的倍频系数, 结果分别为 24.47 和 38.43 pm/V, 均与实验测量值 27.0 和 31.2 pm/V 较为符合<sup>[4,29]</sup>, 这表明本文对  $AAI_2C_4$  晶体倍频系数的预测结果是可信的.

由表 3 结果可知,  $AAl_2C_4$  晶体的静态倍频系数均较大, 其中含 Se 体系的倍频系数要高于相应含 S 体系. 一般而言, 倍频系数与带隙成反比关系, 即带隙越大的晶体, 其倍频系数越小. 本文的计算结果也符合该规律. 从表中数值可知, 两种

含 S 晶体 ( $CdAl_2S_4$  和  $HgAl_2S_4$ ) 的静态倍频系数相近, 约为 24 pm/V; 而三种含 Se 晶体的倍频系数大小顺序为  $ZnAl_2Se_4 < CdAl_2Se_4 < HgAl_2Se_4$ , 即  $HgAl_2Se_4$  晶体表现出最强的 SHG 效应.

表 3  $AAl_2C_4$  晶体静态倍频系数  $d_{36}$  的理论预测数值

晶体	$CdAl_2S_4$	$CdAl_2Se_4$	$HgAl_2S_4$	$HgAl_2Se_4$	$ZnAl_2Se_4$
$d_{36}/(\text{pm/V})$	24.11	24.89	23.53	31.40	21.46

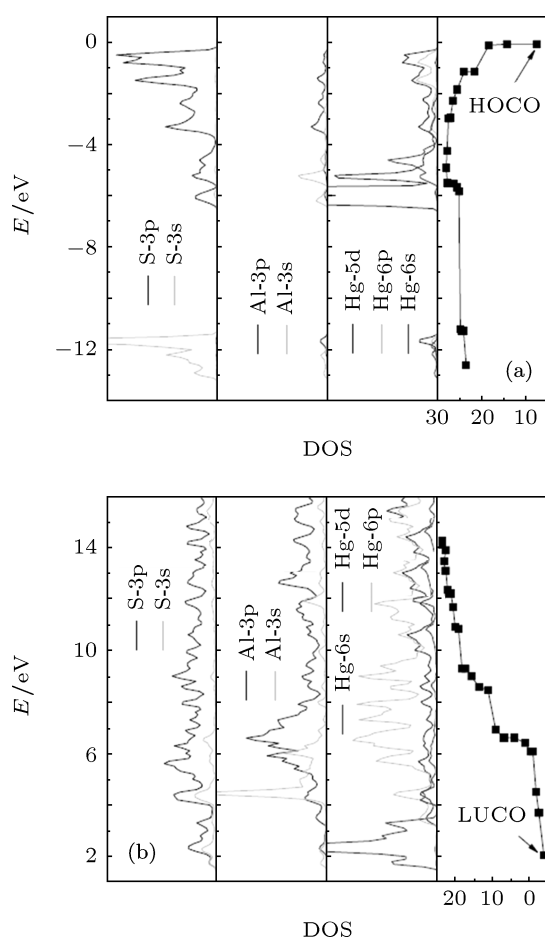


图 5  $HgAl_2S_4$  晶体静态倍频系数  $d_{36}$  与占据态和非占据态 DOS 之间的相关图 (图中费米能级为能量零点) (a) 占据态; (b) 非占据态

为了分析 SHG 效应的来源, 我们采用能带结构分解的方法对体系二阶倍频系数随能带的改变情况进行研究<sup>[21]</sup>. 图 5(a) 以  $HgAl_2S_4$  晶体为例, 给出了倍频系数  $d_{36}$  与占据能带 DOS 之间的相关图. 由图可见, 对于占据态, 当考虑 VBM 区域的能带时,  $HgAl_2S_4$  的倍频系数  $d_{36}$  变化最为显著, 占

据态中最高占据晶体轨道 (HOCO) 以及 HOCO-1 至 HOCO-3 能带对  $d_{36}$  影响较大. 参照各原子的分 DOS 图, 不难发现, 这些能带主要对应于 S 原子的 3p 轨道, 并含有部分 Hg 原子的 5d 成分. 当进一步考虑其他价带以及位于价带下方的其他能带时, 倍频系数  $d_{36}$  变化缓慢, 这说明位于  $-1.2 \text{ eV}$  以下的占据能带对  $d_{36}$  的影响较小. 值得注意的是处于  $-6.0 \text{ eV}$  附近以 Hg 原子 5d 轨道为主要成分的能带对  $d_{36}$  影响并不明显. 类似地, 图 5(b) 给出了  $HgAl_2S_4$  晶体倍频系数与未占据态 DOS 之间相关图, 由图可知, 在  $2\text{--}6 \text{ eV}$  能级区域内, 虽然  $d_{36}$  呈现上升趋势, 但变化较为缓慢, 说明该能量区间的空能带对  $d_{36}$  的贡献较小. 随着能级的进一步增加, 在  $6\text{--}8 \text{ eV}$  区域  $d_{36}$  明显增大. 由图 5(b) 中各原子的 DOS 图可以看出, 造成上述变化的原因在于, 当空带能级高于  $6 \text{ eV}$  时, Al 和 Hg 原子的价 p 轨道成分增加显著. 因此未占据能带中, 这些含有较多 Al 和 Hg 原子 p 轨道的空能带对 SHG 效应影响最为显著. 由以上分析结果可知,  $HgAl_2S_4$  晶体 SHG 效应主要来源于价带顶附近以 S 3p 为主要成分的能带向含有较多 Al/Hg 价 p 成分的空带之间的跃迁. 对于其他 4 种  $AAl_2C_4$  晶体也有类似结论.

在得到静态倍频系数的基础上, 进一步由 (10) 和 (11) 式可获得各体系倍频系数  $d_{36}$  随能量的变化情况. 由图 6 可见, 与其他二阶非线性光学材料类似, 当入射光能量小于带隙的一半时, 各晶体的倍频系数  $d_{36}$  呈平缓上升趋势. 由于 5 种化合物带隙均较大, 因此在中远红外区域, 这些晶体的倍频系数变化不大, 与零频时的结果相近. 随着入射光能量的进一步增加,  $d_{36}$  迅速增大, 并在  $2\text{--}3 \text{ eV}$  区域具有最强的 SHG 效应.

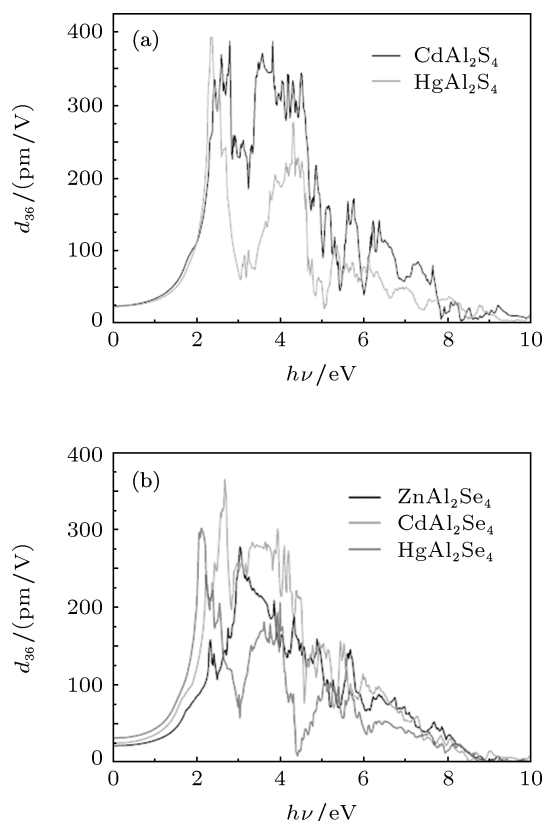


图6  $AAl_2C_4$  ( $A = \text{Zn, Cd, Hg}; C = \text{S, Se}$ ) 晶体倍频系数  $d_{36}$  随能量的变化曲线 (a) 含 S 体系; (b) 含 Se 体系

## 4 结论

本文采用基于赝势平面波基组的 DFT 方法对具有缺陷型黄铜矿结构的  $AAl_2C_4$  ( $A = \text{Zn, Cd, Hg}; C = \text{S, Se}$ ) 晶体的构型、能带结构以及线性和非线性光学性质进行了深入探讨. 研究结果表明, 该系列化合物具有相似的电子结构, 除含 S 体系为间接带隙半导体外, 其他均为直接带

隙半导体. 由于这些化合物具有较大的带隙, 故它们在红外区域均具有优良的透光性能. 在二阶非线性光学性质方面, 5 种晶体均具有显著的 SHG 效应, 相应的倍频系数较大 (均大于 20 pm/V). 由双折射率的计算结果可知, 该系列化合物中  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  晶体具有适中的双折射率, 而其他三种晶体双折射率偏小. 因此, 5 种  $AAl_2C_4$  晶体中  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  最适合作为红外区的激光倍频晶体.

为了进一步衡量  $HgAl_2S_4$  和  $HgAl_2Se_4$  晶体光学性能的好坏, 表 4 将它们的光学性质与已商业化的具有黄铜矿结构的红外非线性光学材料  $AgGaC_2$  进行了比较. 由于  $HgAl_2C_4$  晶体带隙较对应的  $AgGaC_2$  来得更大, 可以预计其具有更高的抗激光损伤阈值, 并且透光范围更宽. 同时, 因  $HgAl_2C_4$  晶体具有更大的静态双折射率, 故其相位匹配能力也要优于  $AgGaC_2$  晶体. 值得注意的是, 尽管  $HgAl_2C_4$  带隙较大, 但其倍频系数接近或高于  $AgGaC_2$ . 由上述各种光学性质的比较结果可以看出, 含有 Hg 原子的  $AAl_2C_4$  晶体是一类性能优良的红外非线性光学晶体材料.

表 4  $HgAl_2C_4$  和  $AgGa_2C_4$  ( $C = \text{S, Se}$ ) 晶体光学性能的比较

	$HgAl_2S_4$	$HgAl_2Se_4$	$AgGaS_2$	$AgGaSe_2$
带隙/eV	3.43	2.83	2.64 <sup>a)</sup>	1.80 <sup>a)</sup>
透光范围/ $\mu\text{m}$	> 0.36	> 0.44	> 0.47 <sup>b)</sup>	> 0.71 <sup>c)</sup>
静态双折射率	0.0591	0.0551	0.0532 <sup>d)</sup>	0.0480 <sup>d)</sup>
静态倍频系数	23.53	31.40	18 $\pm$ 2.7 <sup>e)</sup>	37.4 $\pm$ 6.0 <sup>e)</sup>

a)[30], b)[31], c)[32], d)[33], e)[34].

- [1] Georgobiani A N, Radautsan S I, Tiginyanu I M 1985 *Sov. Phys. Semicond.* **19** 121
- [2] Radautsan S I, Tiginyanu I M 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 5
- [3] Joshia N V, Luengo J, Vera F 2007 *Mater. Lett.* **61** 1926
- [4] Levine B F, Bethea C G, Kasper H M, Thiel F A 1976 *IEEE J. QE-10* 367
- [5] Zeng Y Z, Huang M C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1750 (in Chinese) [曾永志, 黄美纯 2005 物理学报 **54** 1750]
- [6] 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]
- [7] Wan W J, Yao R H, Geng K W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067103 (in Chinese) [万文坚, 姚若何, 耿魁伟 2011 物理学报 **60** 067103]
- [8] Xu C M, Sun Y, Li F Y, Zhang L, Xue Y M, He Q, Liu H T 2007 *Chin. Phys.* **16** 788
- [9] Jiang X S, Lambrecht W R L 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035201
- [10] Mishra S, Ganguli B 2011 *J. Solid. State. Chem.* **184** 1614
- [11] Verma U P, Singh P, Jensen P 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 1682
- [12] Jiang X S, Yan Y C, Yuan S M, Mi S, Niu Z G, Liang J Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107104
- [13] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [14] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Tributsch H Z 1977 *Naturforsch A* **32A** 972
- [17] Lin Z S, Wang Z Z, Chen C T, Li M X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 (in Chinese) [林哲师, 王志中, 陈创天, 李明宪 2001 物理学报 **50** 1145]



- [18] Aversa C, Sipe J E 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14636
- [19] Rashkeev S N, Lambrecht W R. L, Segall B 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3905.
- [20] Ni B L, Zhou H G, Jian J Q, Li Y, Zhang Y F 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 3052 (in Chinese) [倪碧莲, 周和根, 姜俊全, 李奕, 章永凡 2010 物理化学学报 **26** 3052]
- [21] Huang Y Z, Wu L M, Wu X T, Li L H, Chen L, Zhang Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 12788
- [22] Krauss G, Kraemer V, Eifler A, Riede V, Wenger S 1997 *Crystal Research and Technology* **32(2)** 223
- [23] Georgobiani A N, Radautsan S I, Tiginyanu M 1985 *Sov. Phys. Semicond.* **19** 121
- [24] Schwer H, Kraemer V 1990 *Zeitschrift für Kristallographie* **190** 103
- [25] Schwer H, Kraemer V 1991 *Zeitschrift für Kristallographie* **194** 121
- [26] Hahn H, Frank G, Klingler W, Stoerger A D, Stoerger G 1955 *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **279** 241
- [27] Hyun S C, Kim C D, Choe S H, Jin M S, Lee C I, Goh J M, Oh S K, Song H J, Kim W T 2000 *Journal of the Korean Physical Society* **37** 295
- [28] Krauß G, Krämer V, Eifler A, Reide V, Wenger S 1997 *Cryst. Res. Technol.* **32** 223
- [29] Levine B F, Bethea C G, Kasper H M 1974 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10** 904
- [30] Rashkeev S N, Lambrecht W R L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165
- [31] Basikov V V, Pivovarov O N, Skokov Y V, Skrebneva O V, Trotsenko N K 1975 *Kvantovaya Elektron* **2** 618
- [32] Byer R L, Choy M M, Herbst R L, Cgemla D S, Feigelson R S 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 65
- [33] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D 1991 *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* (Berlin : Springer-Verlag) p132
- [34] David R L 2002 *Handbook of Chemistry and Physics* (Vol.12) (Boca Raton: CRC Press LLC) p169

# Electronic structures and optical properties of $AAl_2C_4$ ( $A = Zn, Cd, Hg; C = S, Se$ ) semiconductors\*

Chen Dong Xiao He-Yang Jia Wei Chen Hong Zhou He-Gen Li Yi  
Ding Kai-Ning Zhang Yong-Fan<sup>†</sup>

(Fujian Provincial Key Laboratory of Photocatalysis-State Key Laboratory Breeding Base, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(Received 7 September 2011; revised manuscript received 25 November 2011)

## Abstract

First-principles density functional calculations are performed to study the geometries, the electronic and the optical properties of  $A^{II}Al_2C_4^{VI}$  ( $A = Zn, Cd, Hg; C = S, Se$ ) semiconductors each with a defect chalcopyrite structure. For the linear optical properties, five compounds show good transmissions of light in the IR and part of visible regions, and among them  $HgAl_2S_4$  and  $HgAl_2Se_4$  possess moderate birefringences. For the nonlinear optical properties, the strong second harmonic generation (SHG) response can be expected for these crystals, and the large static SHG coefficients ( $> 20$  pm/V) are predicted in this work. The SHG response of  $A^{II}Al_2C_4^{VI}$  semiconductors can be attributed to the transitions from the bands near the top of valence band which are derived from S/Se p states to the unoccupied bands that are contributed by p states of Al and Hg atoms. By comparing with the optical properties of the commercialized  $AgGaC_2$  crystals, our results indicate that  $HgAl_2S_4$  and  $HgAl_2Se_4$  compounds are good candidates for the second-order nonlinear optical crystals in the IR region.

**Keywords:** defect chalcopyrite structure, density functional theory, band structure, optical property

**PACS:** 71.20.Nr, 78.20.Ci, 42.65.Ky

---

\* Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90922022), and the Science and Technology Fund of Fuzhou University (Grant No. 2008-XQ-07).

<sup>†</sup> E-mail: zhangyf@fzu.edu.cn