

缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 晶体电子结构和光学性质的第一性原理研究*

焦照勇 郭永亮[†] 牛毅君 张现周

(河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2012年9月21日收到; 2012年11月23日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理超软赝势方法对缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 晶体的晶格结构、电学以及光学性质进行了对比研究. 分析比较了它们的晶格常数、键长、能带结构、态密度、介电函数、折射率和反射系数等性质, 并总结其变化趋势. 结果表明: 这三种材料的光学性质在中间能量区域 (4 eV—10 eV) 表现出较强的各向异性, 而在低能区域 (< 4 eV) 和高能区域 (> 10 eV) 各向异性较弱. $ZnGa_2S_4$ 和 $HgGa_2S_4$ 两种材料的折射率曲线在等离子体频率 ω_p 处有一明显的拐点, 反射系数在 ω_p 处达到最大值后急剧下降. 三种晶体的强反射峰均处于紫外区域, 因此可以用作紫外光屏蔽或紫外探测材料.

关键词: 缺陷黄铜矿结构, 电子结构, 光学性质, 第一性原理计算

PACS: 31.15.E- , 71.20.-b, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.62.073101

1 引言

三元化合物 $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (其中, A 代表 II 族元素, B 代表 III 族元素, C 代表 VI 族元素) 在电光器件、光电子器件、太阳能电池和非线性光学设备等方面有着广泛的应用^[1], 近年来引起了人们的广泛关注. Ouahrani 等^[2] 对 $CdAl_2Se_4$ 的电子结构以及光学性质进行了理论研究; Fuentes-Cabrera^[3] 用 *ab initio* 方法对 $CdGa_2S_4$ 和 $CdGa_2Se_4$ 的振动光谱和能带结构随压强的变化规律进行了分析; Ozaki 等^[4,5] 采用半经验的方法研究了 $CdGa_2Te_4$ 的光学性质、能带结构及热反射谱等; Manjón 等^[6] 采用实验与理论计算相结合的方法研究了 $CdGa_2Se_4$ 和 $HgGa_2Se_4$ 的晶格性质和能带结构与压强的依赖关系; 姜晓庶等^[7,8] 研究了缺陷黄铜矿结构 $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ 化合物及与之相关的 I-III-VI₂ 型化合物和 II-VI 型化合物的能带结构及带隙变化趋势; 陈懂等^[9] 对 $A^{II}Al_2^{III}C_4^{VI}$ ($A = Zn, Cd, Hg; C = S, Se$) 的电子结构和光学性质进行了理论研究; 在我们前面的工作中, 采用第一性原理方法对 $CdGa_2X_4$ ($X = S, Se, Te$) 晶

体的晶格结构、电子结构和光学性质进行了对比研究^[10,11]. 但到目前为止, 对 $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ 晶体随 A 原子的不同其电学和光学性质变化趋势的对比研究鲜见报道. 基于此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法对缺陷黄铜矿结构半导体 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 进行了系统的研究, 对比分析随着不同 II 族原子的变化, 晶体的晶格结构、能带、态密度及光学性质的变化趋势, 并对其光学性质的各向异性进行理论预测, 为该类材料的实际应用提供理论依据.

2 计算模型及参数

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的量子化学程序包 Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) 对 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 晶体进行模拟计算. 体系电子-芯电子间相互作用采用超软赝势来描述, 电子-电子间的交换关联势采用广义梯度 GGA 近似下 PBE 泛函来描述. 动能截断值为 500.0 eV, 布里渊区积分采用的 k 网格为 $8 \times 8 \times 4$, 以保证体系能量在准完备平面波基水平上的收敛,

* 教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 212104) 和河南省教育厅自然科学研究计划项目 (批准号: 2011A140010) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: yl.guo@yahoo.com; zhy.jiao@htu.cn

其自洽精度设为 10^{-6} eV/atom, 原子间相互作用力收敛标准为 10^{-3} eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 晶格结构

缺陷黄铜矿结构 (defect chalcopyrite) 半导体 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 的空间群为 $I\bar{4}$, 其晶格结构和黄铜矿结构十分类似, 但其中的一个正离子位置未被占据, 并且其 Ga 原子处于两个不等价位置, 如图 1 所示. 相对于黄铜矿结构, 缺陷黄铜矿由于其晶格结构的改变, 对称性下降, 导致光学性质的各向异性, 这在半导体器件制造上有着巨大的潜在应用价值. 在采用第一性原理方法对材料性质模拟计算中, 晶体模型准确与否对能带结构和光学性质等的计算影响很大. 首先, 我们对 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 的晶格结构进行结构优化, 优化后的晶格常数和键长分别列于表 1. 由表 1 可看出, 我们的计算结果和其他理论及实验值符合的很好. 随着 II 族原子从 Zn 到 Hg, XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 晶体的晶格常数 a 逐渐变大, 而晶格常数 c 则是 $CdGa_2S_4$

小于 $ZnGa_2S_4$ 和 $HgGa_2S_4$; 化学键 $X-S$ 的键长逐渐变大, 而 Ga_1-S 和 Ga_2-S 几乎没有变化, 这主要由于 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的半径依次为 0.74 Å, 0.97 Å 和 1.10 Å, 呈依次变大趋势, 故 $X-S$ 的键长依次增大; 但 II 族原子对 Ga_1-S 和 Ga_2-S 键影响较小, 故其键长基本不变.

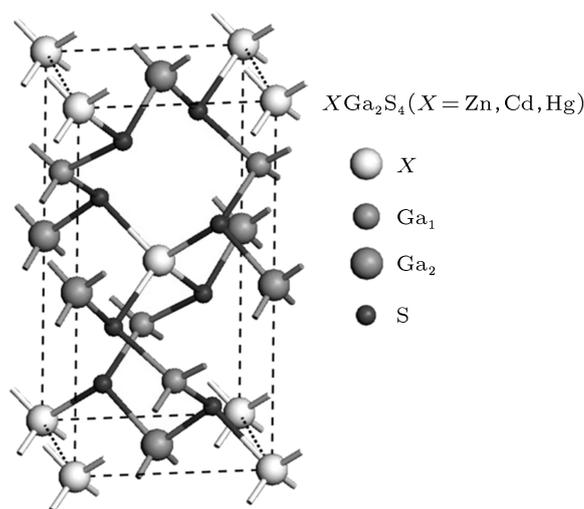


图 1 缺陷黄铜矿结构 $A^{II}B^{III}C_4^VI$ 的晶格结构

表 1 缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 的晶格常数 a, c 、键长、能隙和折射率的理论计算值和实验值

		$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$X-S/\text{Å}$	$Ga_1-S/\text{Å}$	$Ga_2-S/\text{Å}$	E_g/eV	$n(0)$
$ZnGa_2S_4$	计算值	5.368	10.518	2.364	2.310	2.315	2.305	2.148
	实验值	5.26 ^[12]	10.4 ^[12]				3.18 ^[13]	2.19 ^[14]
	理论值	5.17 ^[7]	10.39 ^[7]	2.320 ^[7]	2.214 ^[7]	2.238 ^[7]	2.29 ^[7]	
$CdGa_2S_4$	计算值	5.649	10.384	2.576	2.311	2.316	2.144	2.081
	实验值	5.56 ^[12]	10.0 ^[12]				3.190 ^[15]	2.28 ^[16]
	理论值	5.644 ^[10]	10.347 ^[10]	2.574 ^[10]	2.311 ^[10]	2.316 ^[10]	1.99 ^[7]	2.24 ^[17]
$HgGa_2S_4$	计算值	5.657	10.417	2.597	2.314	2.317	1.593	2.151
	实验值	5.49 ^[12]	10.2 ^[12]				2.997 ^[18]	2.28 ^[19]
	理论值	5.702 ^[20]	10.469 ^[20]	2.607 ^[20]	2.312 ^[20]	2.318 ^[20]	1.57 ^[7]	2.28 ^[17]

3.2 能带结构与态密度

在优化后晶格结构的基础上, 我们计算了缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 的能带结构、总态密度和分波态密度, 计算结果见图 2 和图 3. 由图 2 可以看出, 三种材料 $ZnGa_2S_4$, $CdGa_2S_4$ 和 $HgGa_2S_4$ 的能带的价带顶和导带底都位于布里渊区中心 Γ 点, 其电子结构较为相似, 均为直接带隙半导体, 能带带隙计算值与其他研究小组的实验值^[13,15,18] 和理论计算值^[7] 的对比列于表 1, 可以

看出, 我们的计算值与其他理论计算值符合的很好, 但与实验值相比偏低, 这主要是由于密度泛函理论忽略了电子与电子之间交换 - 关联势的不连续性, 低估了多粒子体系中激发态电子之间的关联作用, 因此 GGA 方法存在低估带隙的缺陷^[21] 所致.

通过对三种晶体总态密度和分波态密度图形的对比分析, 可以看出: 在 -14 eV 和 -6 eV 附近都出现了很强的峰, 其中 -14 eV 附近的强峰主要来自于 Ga 原子 d 轨道的贡献, 而 -6 eV 附近的强峰主要来自于 II 族原子 Zn, Cd, Hg 的 d 轨道贡献, 并

且在 ZnGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 中还有来自 Ga 原子 s 轨道的少量贡献, 其 Zn, Hg 原子的 d 轨道和 Ga 原子的 s 轨道有一定的杂化, 而在 CdGa_2S_4 中, Cd 原子的 d 轨道能态位置稍微偏低, 处于 -7.2 eV 附近, 与 Ga 原子的 s 轨道在此处的能态位置有所偏离, 杂化作用消失; 在两强峰中间, 即 -13 eV — 10 eV 的能量范围内出现了主要来自于 S 原子 s 轨道贡献的峰. 在价带顶部分, 即 -5 eV — 0 eV 能量范围, 三种物质的能态结构相似, 其主要来自于 S 原子 p 轨道的贡献, 此能量区域能带较宽, 能态密度变化平

缓, 其非局域性较强. 在导带中, 能态结构可分为两部分: 导带底部分 (约 3 eV — 6 eV) 和较高能量部分 (约 6 eV — 10 eV). 在导带底, 能态主要来自于 Ga 原子 s 轨道和 S 原子 p 轨道的贡献, 还有少量来自 II 族原子 Zn, Cd, Hg 的 s 轨道的贡献, Ga 原子 s 轨道和 S 原子 p 轨道的杂化作用较强; 在较高能量部分, 能态主要来自于 II 族原子 Zn, Cd, Hg 原子的 p 轨道和 Ga 原子 p 轨道的贡献, 且具有较强的轨道杂化.

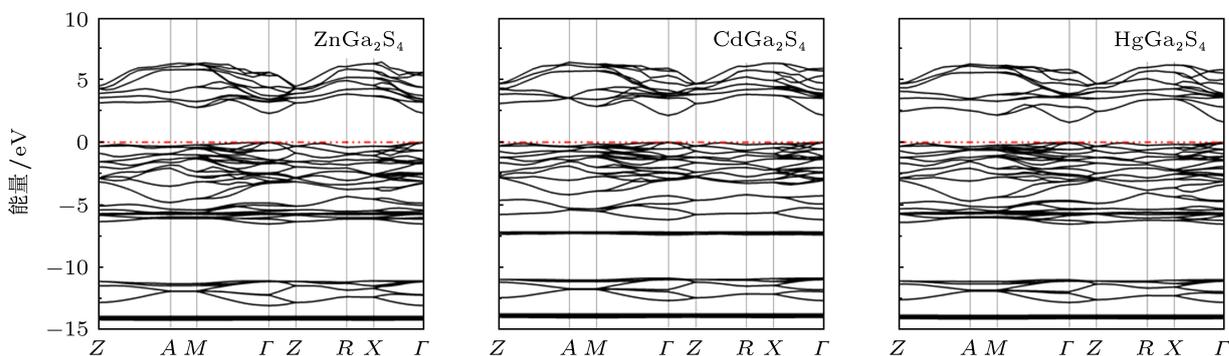


图2 计算所得缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($\text{X} = \text{Zn, Cd, Hg}$) 的能带结构

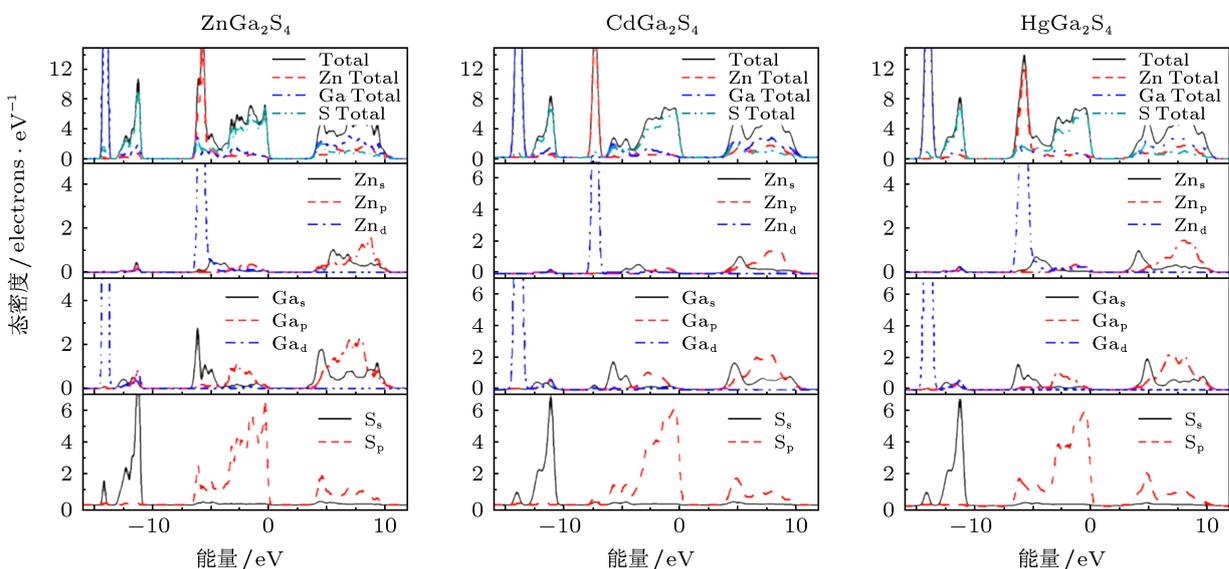


图3 计算所得缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($\text{X} = \text{Zn, Cd, Hg}$) 的总态密度和分波态密度

3.3 光学性质

半导体材料的光学性质可通过复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 计算得出, 与材料的电子结构密切相关. 事实上, 复介电函数 $\epsilon(\omega)$ 代表电磁波

通过介质时介质对波的宏观响应, 其主要源自于材料中电子的带内跃迁和带间跃迁, 而带内跃迁只在金属材料中显得重要, 带间跃迁又分为直接跃迁和间接跃迁, 间接跃迁涉及光子的散射, 对介电函数的贡献也较小. 因此, 在我们的计算中只考虑

带间直接跃迁的情况. 介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 通过联合态密度和波函数的所有可能发生电子跃迁的占据态和非占据态间的动量矩阵元计算得出, 计算公式^[22]如下:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{k}n | \mathbf{p} | \mathbf{k}n' \rangle|^2 f(\mathbf{k}n) \times (1 - f(\mathbf{k}n')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega), \quad (1)$$

其中, $\hbar\omega$ 是光子能量, \mathbf{p} 是动量算符 $(\hbar/i)\partial/\partial x$, $|\mathbf{k}n\rangle$ 是晶体的波函数, $f(\mathbf{k}n)$ 是费米函数.

介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可通过 Kramer-Kronig 关系由 $\varepsilon_2(\omega)$ 求得. 折射率由介电函数可求得, 公式如下:

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

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (3)$$

其中, $n(\omega)$ 是折射率, $k(\omega)$ 是消光系数.

反射率 $R(\omega)$ 和能量损失谱 $L(\omega)$ 可通过下面公式求得:

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

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (5)$$

3.3.1 介电函数和折射率

我们从垂直 c 轴和平行 c 轴两个极化方向上计算了缺陷黄铜矿结构 $X\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 晶体的光学性质, 光谱能量范围是 0—20 eV. 由于光学性质是通过可能发生电子跃迁的占据态和非占据态间的动量矩阵元计算得出的, 因此能带结构的准确与否对其计算结果影响很大, 故在计算过程中, 采用剪刀算符对能带带隙进行了修正^[23,24], 剪刀算符的取值由带隙的理论计算结果与实验值^[13,15,18]的差值决定. 对应 ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 晶体, 其值分别取 0.785 eV, 1.046 eV 和 1.404 eV. 介电函数、折射率的计算结果如图 4 所示, 从图中 $\varepsilon_2(\omega)$ 曲线可以看出, ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 介电函数阈能 (第一临界点) 分别是 3.18 eV, 3.19 eV 和 2.997 eV, 这对应于能带中 Γ_v 与 Γ_c 间电子的跃迁, 即价带顶与导带底间的电子跃迁. 当光子能量高于此值时, 存在的可能跃迁状态数目增加, 因此 $\varepsilon_2(\omega)$ 的值迅速上升. 在图 4 介电函数曲线中, $\varepsilon^\perp(\omega)$ (垂直 c 轴方向) 与 $\varepsilon^\parallel(\omega)$ (平行 c 轴方向) 的图形在 4 eV 以下的低能区域和 10 eV 以上的高能区域几乎重合, 而在 4 eV—10 eV 的中

间能量区域有明显的分离, 这显示了半导体材料 $X\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 光学性质的各向异性. 图 4 中, $X\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 的折射率也显示出各向异性, 且三种材料的介电函数和折射率的峰的位置较接近, 介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和折射率 $n(\omega)$ 的主峰都处于 4 eV 附近; 介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 和消光系数 $k(\omega)$ 的主峰都处于 7 eV 附近. ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 的静态折射率 $n(0)$ 可以通过 $n(\omega)$ 的低能极限求得, 我们的计算值与其它研究小组的理论值^[17]及实验值^[14,16,19]做了对比, 结果列于表 1 中, 可以看出我们的结果与理论及实验结果符合很好.

另外, 我们注意到: ZnGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 的 $n(\omega)$ 和 $k(\omega)$ 图像在 14 eV 附近交叉处都有一明显转折, 此处纵坐标趋近于零; 而 CdGa_2S_4 的图像在此交叉处较为平滑, 其纵坐标约为 0.2 (见图 4 中插图的曲线交叉处的局部放大图). 在介电函数图像的局部放大图中, 我们可以看到, ZnGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 介电函数实部和虚部的图像交叉点的纵坐标趋近于零, 而 CdGa_2S_4 的交叉点纵坐标值约为 0.05, 这可能是这三种材料折射率曲线在交叉点有无转折的原因.

3.3.2 反射系数和损失函数

缺陷黄铜矿结构 $X\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) 的反射系数和损失函数图像如图 5 所示, 由图可以看出, 其折射率表现出明显的各向异性. ZnGa_2S_4 的反射系数 $R^\perp(\omega)$ 和 $R^\parallel(\omega)$ 在 14 eV 附近同时达到极大值, HgGa_2S_4 的反射系数 $R^\perp(\omega)$ 和 $R^\parallel(\omega)$ 在 15 eV 附近同时达到极大值, 这两种材料折射率曲线具有相似的走势, 其值在极大值处都几乎达到 1.0, 越过此峰其值急剧下降, 这与折射率 $n(\omega)$ 和 $k(\omega)$ 图像交叉处的转折相对应. 在折射率达到极大值后急剧下降处所对应的光子频率为 ω_p , 称为等离子体频率 (plasma frequency)^[25]. HgGa_2S_4 的反射系数图像呈现出双峰结构, 其 $R^\perp(\omega)$ 分别在 11.2 eV 和 13.2 eV 处达到极大值, $R^\parallel(\omega)$ 分别在 10.4 eV 和 13.3 eV 处达到极大值. 损失系数 $L(\omega)$ 的主峰所处位置亦对应于等离子体频率 ω_p , 从 $L(\omega)$ 图像看出, ZnGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 的主峰窄而尖锐, CdGa_2S_4 的主峰稍宽且较低, 这主要是因为 ω_p 处 ZnGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 的反射系数下降剧烈而 CdGa_2S_4 的反射系数下降稍缓. 此外, 由图 5 可以看出, 这三种材料的强反射峰均处于紫外区域, 因此可以用作紫外线屏蔽或紫外探测材料.

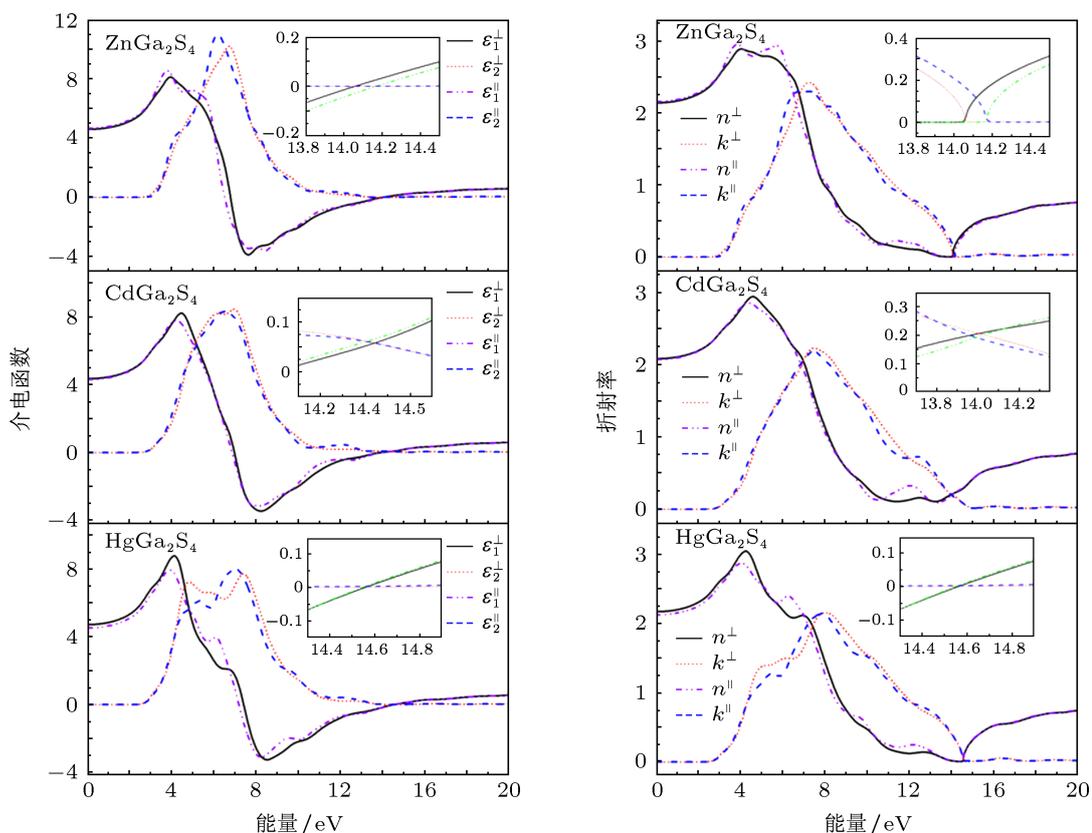


图4 计算所得缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 的介电函数实部、虚部和折射率

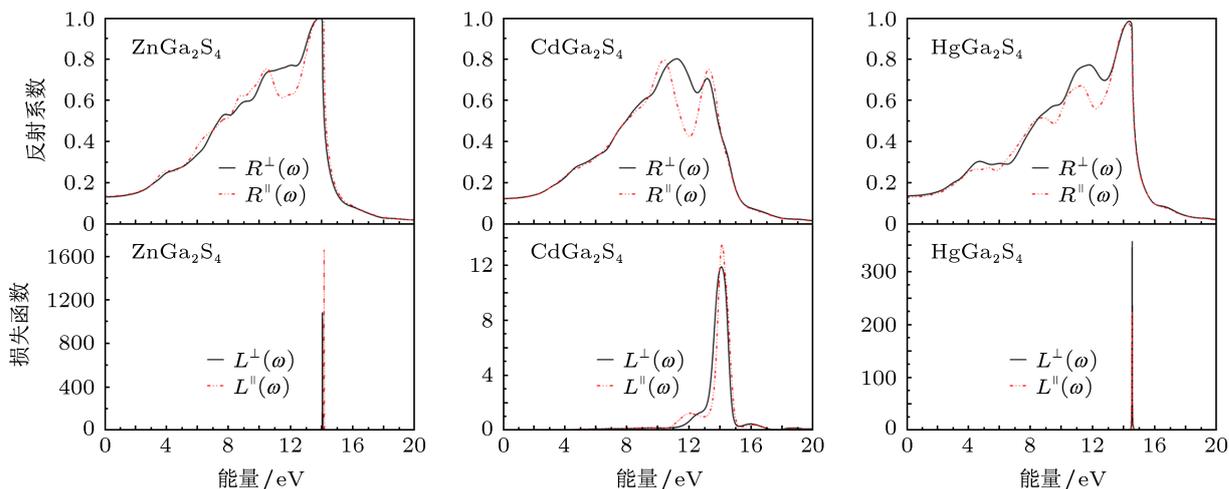


图5 计算所得缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 的折射率 $R(\omega)$ 和损失函数 $L(\omega)$

4 结论

采用密度泛函理论 (DFT) 下的 GGA-PBE 近似, 对缺陷黄铜矿结构 XGa_2S_4 ($X = Zn, Cd, Hg$) 的晶格结构、能带结构、态密度和光学性质做了详

细的理论研究, 并对比了各材料间的变化趋势. 三种材料随着 II 族原子从 Zn 到 Hg, 晶格常数 a 逐渐变大, c 则是 $CdGa_2S_4$ 小于 $ZnGa_2S_4$ 和 $HgGa_2S_4$; 化学键 $X-S$ 逐渐变大, Ga_1-S 和 Ga_2-S 几乎没有变化. $ZnGa_2S_4$, $CdGa_2S_4$ 和 $HgGa_2S_4$ 的能带结

构较为相似, 均为直接带隙半导体, 禁带宽度计算值分别是 2.305 eV, 2.144 eV 和 1.593 eV; 光学性质方面, 这三种材料在中间能量区域 (4 eV—10 eV) 表现出较为明显的各向异性, 在其他能量区域则各向异性较弱. ZnGa_2S_4 和 HgGa_2S_4 的折射率曲线在

14 eV 附近, 即在等离子体频率 ω_p 处有一明显的转折, 反射系数在 ω_p 处达到最大值后急剧下降. 三种晶体材料的强反射峰均处于紫外区域, 因此可以用作紫外线屏蔽或紫外探测材料.

- [1] Georgobiani A N, Radautsan S I, Tiginyanu I M 1985 *Sov. Phys. Semicond.* **19** 121
- [2] Ouahrani T, Reshak A H, Khenata R, Amrani B, Mebrouki M, Otero-de-la-Roza A, Luaña V 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 46
- [3] Fuentes-Cabrera M 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 10117
- [4] Sasaki M, Ozaki S, Adachi S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045218
- [5] Ozaki S, Muto K, Adachi S 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1935
- [6] Manjón F J, Gomis O, Rodríguez-Hernández P, Pérez-González E, Muñoz A, Errandonea D, Ruiz-Fuertes J, Segura A, Fuentes-Cabrera M, Tiginyanu I M, Ursaki V V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195201
- [7] Jing X S, Lambrecht W R L 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035201
- [8] Jing X S, Yan Y C, Yuan S M, Mi S, Niu Z G, Liang J Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107104
- [9] Chen D, Xiao H Y, Jia W, Chen H, Zhou H G, Li Y, Ding K N, Zhang Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127103 (in Chinese) [陈懂, 肖河阳, 加伟, 陈虹, 周和根, 李奕, 丁开宁, 章永凡 2012 物理学报 **61** 127103]
- [10] Ma S H, Jiao Z Y, Zhang X Z 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 3849
- [11] Jiao Z Y, Guo Y L, Zhang X Z, Ma S H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123101
- [12] Hahn H, Frank G, Klinger W, Störger A D Störger G 1955 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279** 241
- [13] Kim H G, Kim W T 1990 *Phys. Rev. B* **41** 8541
- [14] Popovich N I, Dovgoshei N I, Kacher I E 1998 *Tech. Phys. Lett.* **24** 242
- [15] Syrbu N N, Tezlevan V E 1995 *Physica B* **210** 43
- [16] Suslikov L M, Gadmasi Z P, Kovach D S, Slivka V Y 1982 *Opt. Spectrosc. (U.S.S.R.)* **53** 283
- [17] Samanta L K, Ghosh D K, Ghosh P S 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10261
- [18] Ursaki V V, Ricci P C, Tiginyanu I M, Anedda A, Syrbu N N, Tezlevan V E 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 1823
- [19] Haeuselner H, Wäschenbach G, Lutz H D 1985 *Phys. Stat. Sol. (B)* **129** 549
- [20] Huang S P, Wu D S, Li X D, Lan Y Z, Zhang H, Gong Y J, Li F F, Shen J, Cheng W D 2005 *Chin. Phys.* **14** 1631
- [21] Mori-Sánchez P, Cohen A J, Yang W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 146401
- [22] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8828
- [23] Godby R W, Schlüter M and Sham L J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10159
- [24] Hybertsen M S and Louie S G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5390
- [25] Fox M, 2001 *Optical Properties of Solids* (New York: Oxford University Press) p143

The first principle study of electronic and optical properties of defect chalcopyrite $X\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)*

Jiao Zhao-Yong Guo Yong-Liang[†] Niu Yi-Jun Zhang Xian-Zhou

(College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 21 September 2012; revised manuscript received 23 November 2012)

Abstract

The electronic and optical properties of the defect chalcopyrite $X\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($X = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) compounds are studied based on the first-principle calculations. Its structural properties are consistent with the earlier experimental and theoretical results, and its electronic and optical properties are discussed in detail in this paper. The results indicate that the three compounds described here exhibit an anisotropic behaviour in the intermediate energy range (4 eV–10 eV), and an isotropic behaviour in the low (< 4 eV) or high (> 10 eV) energy range. The refractive index curves of ZnGa_2S_4 and HgGa_2S_4 have an inflection point at the plasma frequency ω_p , and their reflectivity reaches a maximal value at ω_p , and then declines sharply. Moreover, the calculated optical properties indicate that these compounds can serve as shielding and detecting devices for ultraviolet radiation.

Keywords: defect chalcopyrite structure, electronic structure, optical properties, first-principles calculation

PACS: 31.15.E–, 71.20.–b, 78.20.–e

DOI: 10.7498/aps.62.073101

* Project supported by the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 212104), and the Basic Research Program of Education Bureau of Henan Province, China (No. 2011A140010).

[†] Corresponding author. E-mail: yl.guo@yahoo.com; zhy.jiao@htu.cn