

# Mg, Cu 掺杂 CdS 电子结构的第一性原理研究<sup>\*</sup>

党随虎<sup>1)†</sup> 李春霞<sup>1)</sup> 韩培德<sup>2)</sup>

1) 长江师范学院物理学与电子工程学院, 重庆 408003

2) 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024

(2008 年 10 月 14 日收到, 2008 年 12 月 9 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理的平面波超软赝势方法,对闪锌矿结构 CdS 晶体及 CdS:M( $M = \text{Mg}, \text{Cu}$ )的几何结构、能带结构、电子态密度、集聚数和电荷密度分布进行了研究.对掺杂后体系的几何结构进行了优化计算,发现 Mg 和 Cu 原子掺入 CdS 后晶格常量均减少,晶格发生畸变.在此基础上研究了掺杂对体系电子结构的影响.结果表明, Mg, Cu 掺入 CdS 都能提供较多空穴态,形成 p 型电导,并且 Cu 较 Mg 是更好的 p 型掺杂剂.

关键词: 密度泛函理论, 电子结构, p 型掺杂

PACC: 7115M, 7115H

## 1. 引言

II-VI 半导体材料 CdS 因具有许多优良的光学性质和电学性质,其潜在的应用一直受到人们的极大关注.如 CdS 材料在太阳能电池<sup>[1,2]</sup>、传感器<sup>[3]</sup>、光催化<sup>[4]</sup>和非线性集成光学器件<sup>[5,6]</sup>等领域已得到广泛应用. CdS 材料禁带宽度较宽,近似绝缘体.纯净 CdS 的本质光电导极其微弱,一般用于制造器件时需要适当掺杂.纤锌矿结构的 CdS 在光敏器件方面存在潜在应用,人们对它的掺杂进行了广泛的研究<sup>[7-11]</sup>.但对于闪锌矿结构的 CdS 及掺杂后的特性关注较少<sup>[12,13]</sup>.因此,深入研究闪锌矿结构 CdS 掺杂后的晶体结构、电子结构是了解其光电、压电等特性的理论基础,且对于进一步的实验研究和潜在应用同样具有重要意义.

近年来人们对纤锌矿结构 CdS 不同掺杂进行了广泛的研究.掺 Cl 等元素可以提高电导率得到电学性质较理想的 n 型 CdS 半导体材料<sup>[14-16]</sup>.用 Cu, Mg 等元素可以实现 CdS 的 p 型掺杂<sup>[17-20]</sup>,而且发现 Cu 掺杂会形成陷阱小穴,它们有较大的俘获截面,可以提高空穴寿命.本文采用基于密度泛函的第一性原理平面赝势波对 Mg, Cu 掺杂闪锌矿结构 CdS 的 35 原子超晶胞进行几何结构优化,从理论上给出了掺

杂和非掺杂体系的晶格参数,对掺杂 CdS 的能带结构、态密度以及电荷密度进行了计算和分析.

## 2. 理论模型和计算方法

### 2.1. 理论模型

闪锌矿结构的 CdS 属于  $F43_m$  空间群.晶格常数为  $5.830 \text{ \AA}$ <sup>[21]</sup>,原子坐标是 Cd(0 0 0)和 S(0.25 0.25 0.25).本文所用计算模型是在 CdS 单晶胞的基础上构造  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞如图 1(a)所示,从图中可看出, CdS 中 Cd—S 键长都为  $2.525 \text{ \AA}$ , Cd—S 键之间的键角为  $109^\circ 47'$ . Cu, Mg 替换晶棱上的一个 Cd 原子后的超晶胞结构模型如图 1(b)所示.

### 2.2. 计算方法

采用基于密度泛函(DFT)的从头算量子力学程序 CASTEP<sup>[22]</sup>对 Mg, Cu 掺杂 CdS 超晶胞体系的几何结构和电子结构进行了计算.在 DFT 中,描述固体电子运动的薛定谔方程可表示为

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{z_q}{r - R_q} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r), \quad (1)$$

<sup>\*</sup> 重庆市教委科学技术研究基金(批准号: KJ081307)和长江师范学院重点学科基金(批准号: 2003148)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: dangsuihu@126.com

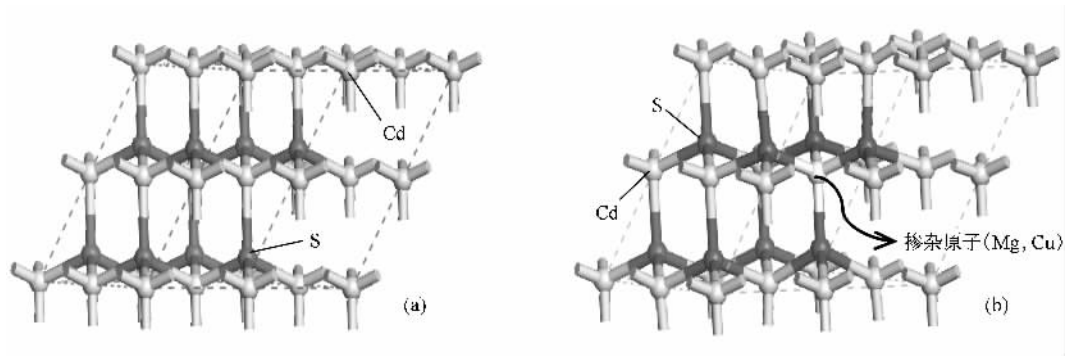


图1 CdS超晶胞(a)和Mg,Cu掺杂CdS超晶胞(b)模型

其中  $\Psi_i(r)$  表示单电子的波函数,  $\rho(r)$  表示多电子密度. (1) 式括号中各项依次表示体系中有效电子的动能、各原子核与电子之间的相互作用势、电子的库仑势及电子与电子之间的交换关联势. 计算中电子与电子之间的交换作用势  $V_{xc}$  采用 GGA 中的 PBE (Perdew-Bueke-Ernzerhof) 形式<sup>[23]</sup>. 在晶体周期性势场中, 采用三维周期性边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开, 为了尽量减少平面波基个数, 采用超软赝势<sup>[24]</sup>来描述离子实与价电子之间的相互作用, 选取各原子价电子的电子组态为 Cd: 4d105s2, S: 3s23p4, Mg: 2p63s2, Cu: 3d104s1. 在倒易  $k$  空间中, 平面波截断能 ( $E_{cut}$ ) 选为 350 eV, 布里渊区积分采用了 5 个高对称的  $k$  点. 对晶胞的形状和体积进行完全弛豫, 计算精度达到离子受力小于 1 meV/nm. 以上计算参量可以保证体系的总能量收敛达到每个原子 1 meV.

3. 计算结果与讨论

3.1. CdS 体相计算结果与讨论

晶体的电子结构一般包括能带结构、态密度

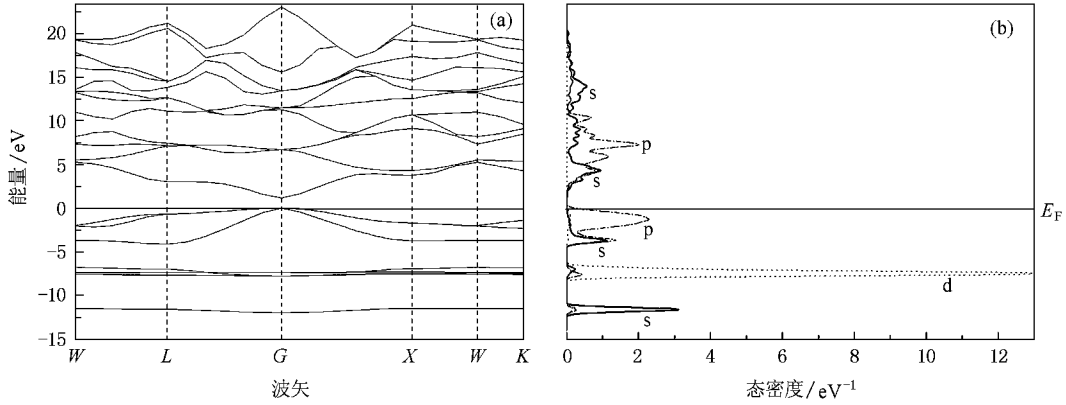


图2 CdS 的能带结构和态密度图

(DOS 和 PDOS). 图 2 给出 CdS 晶体的能带结构和态密度(DOS), 由能带图可看出 CdS 的价带由 -4 eV 到 0 eV 的上价带和 -8 eV 到 -6.5 eV 的下价带构成. 价带顶出现三个子带, 分别是简并的重空穴、轻空穴及自旋-轨道耦合所分裂出的劈裂带. 将能带结构和态密度与图 3 的分波态密度图对比可发现上价带主要由 S 3p 和 Cd 5s 组成, 下价带主要由 Cd 4d 组成, 还有少量 S 3p. -11.5 eV 附近的价带主要是由 S 3s 和少量 Cd 5s 组成, 由于与其他两个价带作用较弱, 这里不做讨论. 导带主要由 S 3s3p 和 Cd 5s 构成, 导带的态密度比较弥散. 采用广义梯度近似(GGA)计算的带隙值( $E_g = 1.16$  eV)偏低, 比 Deligoz 计算的 1.07 eV<sup>[25]</sup>更接近实验值 2.42 eV, 这主要是由于 GGA 近似和局域密度近似(LDA)<sup>[26]</sup>都存在  $E_g$  计算值偏低的普遍问题. 对于 CdS 晶体, 主要是由于理论本身高估了价电子 Cd 5s 和 S 3s3p 之间的排斥作用, 使得价带的带宽增大能隙降低. 但其相对值的比较还是非常准确的, 因此并不影响对 CdS 电子结构的理论分析. 能带结构图中价带顶和导带底都位于布里渊区的 G 点处, 说明 CdS 是一种直接带隙半导体. 对于主要来源于 S 3p 态的上价带部分能级起伏较大, 因此价带空穴具有较小有效质量, 有利于实

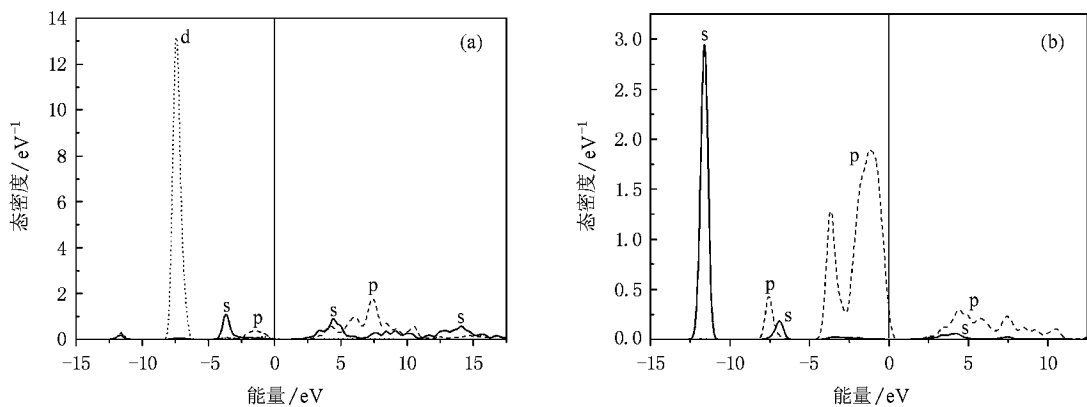


图3 CdS 中 Cd (a) 和 CdS 中 S (b) 的分波态密度图

现 CdS 晶体 p 型掺杂.

3.2. 掺杂计算结果与讨论

3.2.1. 晶体结构

首先对理想 CdS 和掺杂 CdS 模型进行了晶格优化. 优化后的晶格参数如表 1 所示, 在关联能取 GGA 近似时, 计算出的晶格常数  $a$  与实验值<sup>[21]</sup> 相差 0.0588 Å, 在允许的误差范围内. 关联能 GGA 近似作为对 LDA 近似的一种改进, 其在总能、电离能等方面要优于 LDA 近似. 但一般来说 GGA 在计算晶格常量时得到的结果略微偏大, 不如 LDA 精确. 从表 1 可以看出掺入 Mg 和 Cu 后, 晶格常量均变小, 而且对于 Cu 掺杂体晶格常量变化更加明显. 这主要是因为  $Mg^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $Cu^{2+}$  的离子半径 0.82, 0.66, 0.96, 0.72 Å, 均比  $Cd^{2+}$  的离子半径 0.97 Å 小, 在置换 Cd 原子后与 S 形成较强离子键, 这样 Mg、Cu 与 S 形成的 Mg—S 和 Cu—S 键长较 Cd—S 键长短, 从而减小了晶格常量. 同时这些减少的键长又导致掺杂体系中的 Cd—S 键长较未掺杂体系中 Cd—S 键长更长, 如 CdS : Mg 体系中 Cd—S 平均键长为 2.5563 Å, 而 CdS 中的 Cd—S 键长为 2.5250 Å. 因此导致杂质周围的晶格发生局部畸变, 如图 4 所示. 平均  $M(Mg, Cu)$ —S 键长要短于 Cd—S 键长, 说明晶格中  $M(Mg, Cu)$ -S 作用较强, 并导致与  $M$  近邻的 S 原子为中心的四面体结构发生畸变, 其四面体角不再等于标准的 109.47°.

在相同的计算条件下, 分别计算了 3 种情况下的结合能, 如表 1 所示. 对于不同的掺杂情况, 结合能都有所增加, 说明掺杂后晶体稳定性稍有降低. Cu 掺杂后体系结合能较 Mg 掺杂低, 说明  $Cu^{2+}$  取代  $Cd^{2+}$  形成的  $Cu_{Cd}$  缺陷在 CdS 中较  $Mg^{2+}$  取代  $Cd^{2+}$  形

成的  $Mg_{Cd}$  缺陷更加稳定. 但是晶体结构仍然是闪锌矿结构, 因此 Mg 和 Cu 的掺杂基本上不引起 CdS 晶体结构的变化.

表 1 CdS 和 CdS :M (M = Mg, Cu) 的晶格常量和键长

晶格常数 ( $a$ )	CdS	CdS :Mg	CdS :Cu
计算值/Å	4.1808	4.1615	4.1065
实验值/Å	4.1220	—	—
Cd—S 平均键长/Å	2.5250	2.5563	2.5486
M—S 键长/Å	—	2.4849	2.3391
结合能/eV	-697.44	-670.13	-697.37

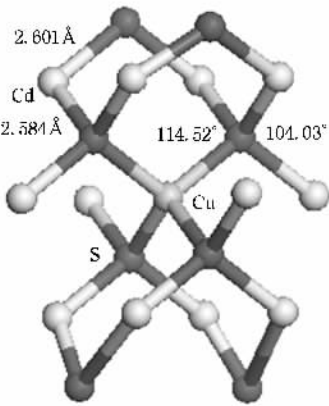


图4 CdS :Cu 晶体结构局部畸变图

3.2.2. 电子结构

a) 能带结构及态密度

为分析掺杂 CdS 体系的电子结构, 分别计算了体系存在  $Mg_{Cd}$ ,  $Cu_{Cd}$  缺陷时的能带结构和态密度. 图 5 和图 6 分别为 CdS :Mg 和 CdS :Cu 掺杂情况的能带结构和态密度 (DOS 和 PDOS). 可以看出, 两种情况下能带十分相似, 电子态都发生了简并.

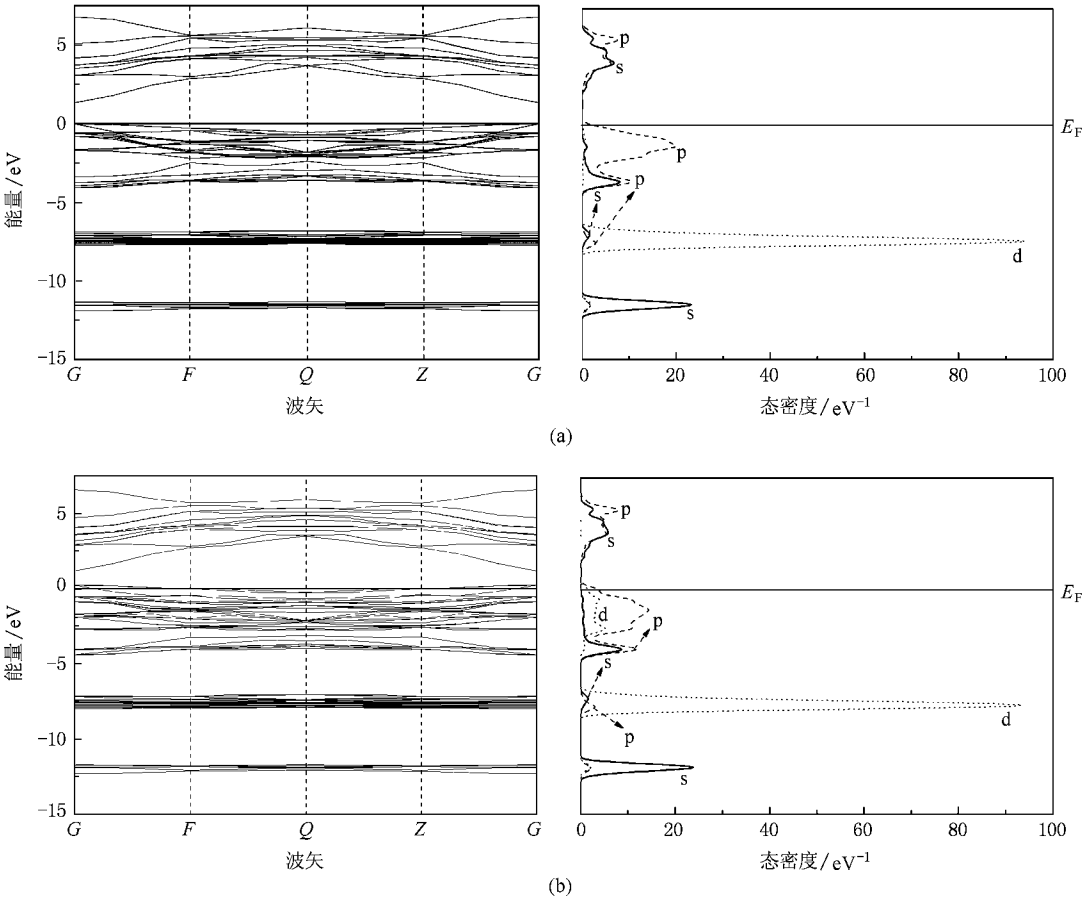


图 5 Mg 掺杂 CdS (a) 和 Cu 掺杂 CdS (b) 的能带及态密度图

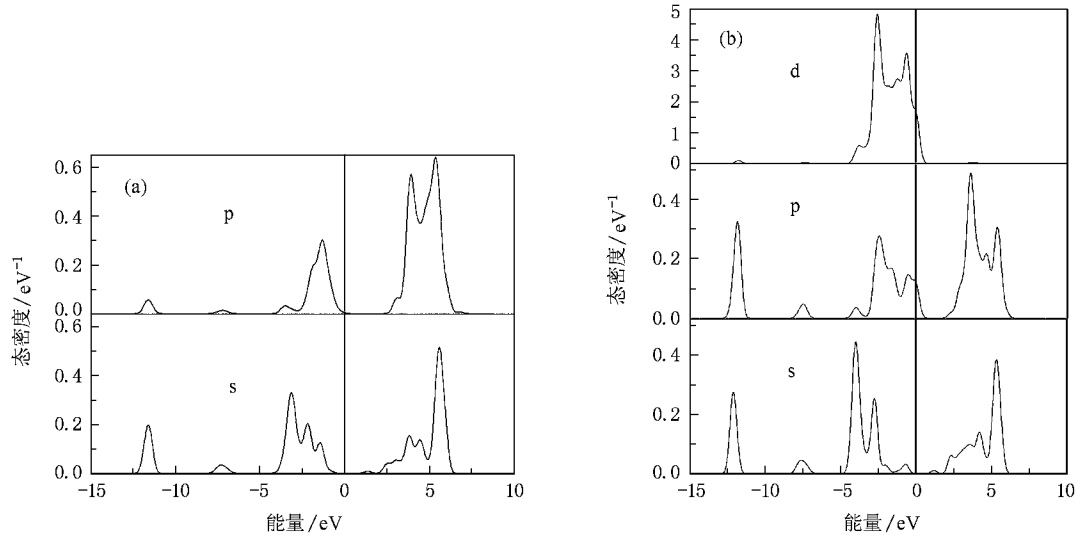


图 6 掺杂 CdS 中 Mg (a) 和掺杂 CdS 中 Cu (b) 的分波态密度图

对比未掺杂 CdS 的情况(图 2.3),两种掺杂结构计算得到的态密度图显示费米能级进入价带顶,形成简并态,如图 5 和图 6 所示.掺杂使得 CdS 价带

附近出现多余的载流子——空穴,在费米能级附近引入受主能级.可以从 CdS :Mg 的能带图(图 5(a)) 和 CdS :Cu 的能带图(图 5(b))中明显看出这一点.

同时,从分态密度(图6)中可以看出掺杂体系在费米能级右边附近的态密度主要是由掺杂元素(Mg和Cu)和S元素贡献的.据分析发现,掺入杂质后,邻近的Cd原子态密度变得弥散,向高能方向展开.

从分态密度图可以看出,Mg,Cu的掺杂都在导带底引入弥散的态密度,同时,由于Mg,Cu的引入,S原子的态密度在上价带的分布变得集聚,在带顶处变得平缓,并向高能方向移动.这是由于S原子3p电子与掺杂元素外层电子形成离子键相互作用的结果.对费米能级及以上,价带以下的态密度进行积分,得到Mg,Cu的密度分别为0.415,1.490,对整

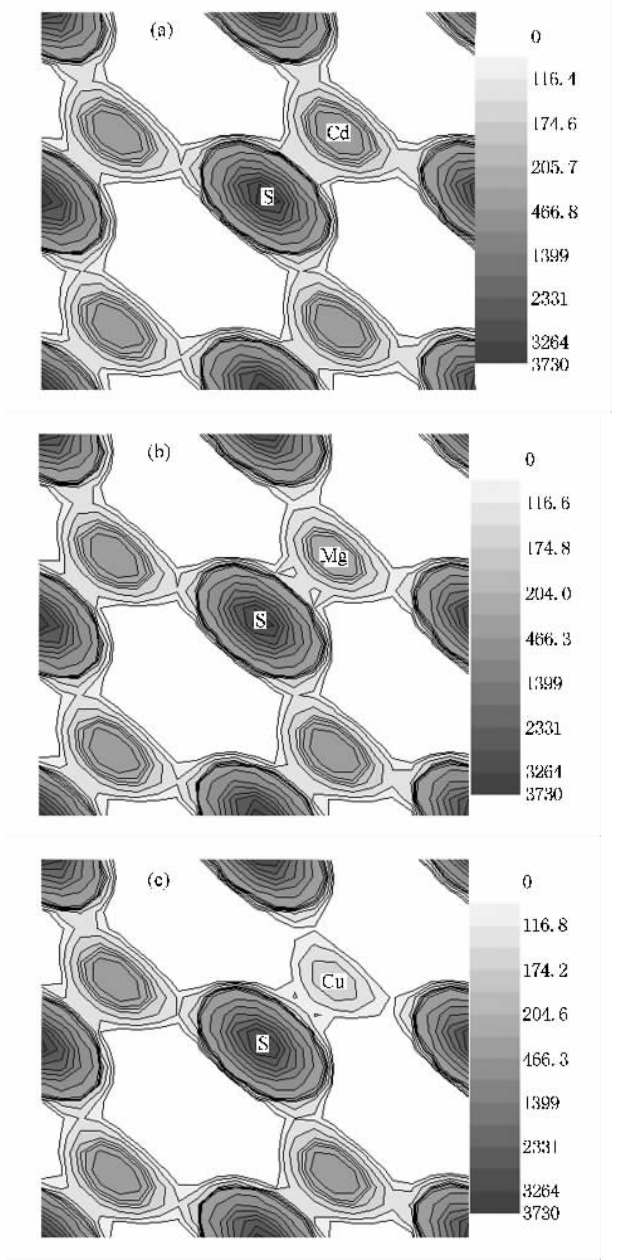


图7 CdS(a),CdS:Mg(b)及CdS:Cu(c)典型晶面(110)的电荷密度分布图

个价带以下的态密度进行积分分别为137.855,148.241.Cu所提供的能态密度百分比(1.005%)较Mg所提供的百分比(0.301%)大,可见Cu更利于CdS的p型掺杂.

b)电荷密度分布及电荷集居分析

为了直观分析掺杂机理,了解单胞中原子间的成键情况,电荷的分布、转移及化学性质,我们计算了未掺杂和掺杂情况下的电荷密度分布和电子集居分布.图7为CdS及其掺杂Mg,Cu后典型结构晶面(110)的电荷密度分布图.由图可见,在未掺杂和掺杂情况下,其原子之间的成键性质差异较大,原子间的相互作用也存在不同,体系中电荷发生重新分配.对未掺杂的CdS(图7a)而言,Cd和S之间形成包含离子键成分的共价键,原子周围的电子云显示具有方向性的共价键特征.而对掺杂体系而言,电荷分布发生了较多变化,图中清楚反映了掺杂原子与其邻近原子之间存在相互作用的电荷分布特征.当Cu原子置换Cd原子后(图7(c)),由于Cu电负性1.90大于Cd的电负性1.69,Cu原子和S原子成键的离子性较强,从表2可看出在沿a-b平面方向S—Cu\*键和c轴方向S—Cu\*\*键都比掺杂之前S—Cd键短,也说明成键强度增强.同时Cu的掺入对周围Cd和S之间成键产生影响,从表2可以看出,与Cu相邻的Cd和S之间成键强度较掺杂前有所减弱,而远离Cu的Cd和S之间成键强度较掺杂前有所加强.当Mg原子置换Cd原子后(图7(b)),Mg原子与S原子的成键强度比Cu原子与S原子之间要弱.从表2可以看出Mg相邻的Cd和S之间成键较Cu相邻的Cd和S间成键在沿a-b平面方向要强沿c轴方向要弱,而与远离Mg的Cd和S之间的成键强度较远离Cu的Cd和S的成键要弱.

表2 原子的集居数

键	集居数	键长度/Å
S—Cd*	0.50	2.5602
S—Cd**	0.50	2.5602
S—Mg*	-0.21	2.4845
S—Mg**	-0.21	2.4844
S—Cd*(Mg相邻掺杂)	0.50	2.5645
S—Cd**(Mg相邻掺杂)	0.51	2.5649
S—Cd*(Mg掺杂)	0.49	2.5510
S—Cd**(Mg掺杂)	0.50	2.5645
S—Cu*	0.55	2.3368
S—Cu**	0.56	2.3415
S—Cd*(Cu相邻掺杂)	0.50	2.5665
S—Cd**(Cu相邻掺杂)	0.51	2.5578
S—Cd*(Cu掺杂)	0.50	2.5405
S—Cd**(Cu掺杂)	0.49	2.5414

注:\* a-b面,\*\*c轴

## 4. 结 论

本文依据平面波展开的第一性原理赝势法,研究了闪锌矿结构 CdS 及 CdS :Mg ,CdS :Cu 的电子结构.从 CdS 的能带结构、态密度分析了体相 CdS 的

子结构,对比体相 CdS 的态密度、晶格常量,讨论了 Mg ,Cu 掺杂对 CdS 电子特性的影响.研究结果表明 Mg ,Cu 替位 Cd 掺杂都在 CdS 的价带顶引入了受主态,并且计算结果显示 Mg ,Cu 均为 CdS 的 p 型掺杂剂,且 Cu 较 Mg 是更好的 p 型掺杂剂.

- 
- [ 1 ] Moutinho H R , Albin D , Yan Y , Dhere R G , Li X , Perkins C , Jiang C S , To B , Al-Jassim M M 2003 *Thin Solid Films* **436** 175
- [ 2 ] Bonnet D 2000 *Thin Solid Films* **361** 547
- [ 3 ] Curri M L , Agostiano A , Leo G , Mallardi A , Cosma P , Della Monica M 2002 *Materials Science and Engineering C* **22** 449
- [ 4 ] Golovanov V , Smytyna V , Mattogno G , Kaciulis S , Lantto V 1995 *Sensors and Actuators B : Chemical* **26** 108
- [ 5 ] Innocenti M , Cattarin S , Cavallini M , Loglio F , Foresti M L 2002 *Journal of Electroanalytical Chemistry* **532** 219
- [ 6 ] Fahrenbruch A L , Bube R H 1983 *Fundamentals of Solar Cells* ( New York : Academic Press )
- [ 7 ] Chang K J , Froyen S , Cohen M L 1983 *Phys. Rev. B* **28** 4736
- [ 8 ] Rohlfing M , Krüger P , Pollmann J 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3489
- [ 9 ] Vogel D , Krüger P , Pollmann J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5495
- [ 10 ] LewYan Voon L C , Willatzen M , Cardona M , Christensen N E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10703
- [ 11 ] Kazume N , Takuya S , Yuta M , Mamoru B , Masayuki H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035210
- [ 12 ] Xiong Z H , Rao J P , Jiang F Y 2007 *Acta Opt. Sin.* **27** 12 ( in Chinese ) [ 熊志华、饶建平、江风益 2007 光学学报 **27** 12 ]
- [ 13 ] Xu R H , Wang Y X , Jia G Q , Xu W B , Yin D 2007 *Chemical Journal of Chinese Universities* **2** 217 ( in Chinese ) [ 许荣辉、汪勇先、贾广强、徐万帮、尹 端 2007 高等学校化学学报 **2** 217 ]
- [ 14 ] Desnica U V , Desnica-Franković I D , Magerle R , Burchard A , Deicher M 1997 *Materials Science Forum* ( Switzerland : Trans. Tech. Publications ) **258** p1347
- [ 15 ] Desnica-Franković I D , Desnica U V , Stötzler A , Deicher M 1999 *Physica B* **273** 887
- [ 16 ] Desnica U V , Desnica-Franković I D , Magerle R , Deicher M 1999 *Physica B* **273** 907
- [ 17 ] Kashiwaba Y , Kirita H , Abe H , Ikeda T 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** 1733
- [ 18 ] Kashiwaba Y , Kanno I , Ikeda T 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1170
- [ 19 ] Kashiwaba Y , Tada A , Ikeda T 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 1613
- [ 20 ] Abe T , Kashiwaba Y , Baba M , Imai J , Sasaki H 2001 *Appl. Surf. Sci.* **175** 549
- [ 21 ] Rodic D , Spasojevic V , Bajorek A , Oennerud P 1996 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **152** 159
- [ 22 ] Segall M D , Lindan P , Probet M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. Condens Matter* **14** 2717
- [ 23 ] Perdew J , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 24 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 25 ] Deligoz E , Colakoglu K , Ciftci Y 1976 *Phys. Rev. B* **139** 5188
- [ 26 ] Stampfl C , van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521

# First-principles calculation of CdS electronic structure doped with Mg and Cu<sup>\*</sup>

Dang Sui-Hu<sup>1)\*</sup> Li Chun-Xia<sup>1)</sup> Han Pei-De<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> College of Physics and Electronic Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408003, China )

<sup>2)</sup> College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China )

( Received 14 October 2008 ; revised manuscript received 9 December 2008 )

## Abstract

The geometry structure, band structure, partial density of states, Mulliken charges, and electron density of zinc blende CdS and CdS :  $M$  ( $M = \text{Mg}, \text{Cu}$ ) were studied systemically by the density functional theory (DFT) based on first-principles pseudopotential calculation. It is shown that the  $M$ -doped material has a smaller lattice constant, which results in a local lattice distortion. The band structure and density of states (DOS) were further calculated and analysed in detail. The results show that CdS doped with Mg, Cu can provide many states of holes. The p-type conduction was obtained. And Cu was a better p-type dopant than Mg.

**Keywords :** density functional theory, electronic structure, p-type doping

**PACC :** 7115M, 7115H

<sup>\*</sup> Project supported by the Science and Technology Research Fund of Chongqing Municipal Education Commission, China ( Grant No. KJ081307 ) and the Key Subjects Foundation of Yangtze Normal University, China ( Grant No. 2003148 ).

<sup>†</sup> E-mail : dangsuihu@126.com