

基于第一性原理研究 S 替代对 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的晶体结构和电子结构的影响

邢云, 钟丹霞, 李延杰, 林秀茶, 宋佳, 钱惠琴, 沈静琴, 王顺利, 李培刚

(浙江理工大学光电材料与器件中心, 杭州 310018)

摘要: 基于第一性原理,采用平面波赝势方法,计算并分析了 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的晶体结构和电子结构及不同含量的 S 含量对 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 合金体系性质的影响。计算结果表明,由 S 部分或全部取代 Se 后,所形成 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 三元合金晶体的晶格常数随着 S 含量的增加呈线性减小趋势,除 S 和 Se 的比例为 1:1 外,其他比例的合金晶体所属晶系没有变化,禁带宽度随着 S 含量的增加逐渐增加;随着 S 含量的增加,态密度的峰值逐渐向高能量方向偏移;通过对 S 替代后体系的差分电荷密度分析发现, S 元素的替代后,整个体系的电荷进行了重新分布。

关键词: CdSe; 晶体结构; 电子结构; 替代; $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

中图分类号: O731

文献标志码: A

0 引言

CdSe 是一种重要的直接带隙半导体材料^[1-3],禁带宽度为 1.73 eV,对应的吸收光波长约为 715 nm。CdSe 具有独特的光、热、电性质,在现代材料应用研究^[4-5]和理论研究^[6-10]方面受到广泛关注。当前设计光电器件的一个关键步骤是调控器件材料的晶体结构和禁带宽度,实现能带可调,以此得到晶格匹配的势垒层,提高器件的光电性能。与 CdSe 具有相似结构的 CdS,禁带宽度为 2.42 eV,对应的吸收光波长约为 513 nm。CdS 对可见光的响应优于 CdSe,因此,用 S 替代 CdSe 的 Se 原子,得到 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 三元合金晶体,并对不同含量的 S 替代 Se 元素后引起的晶格常数和禁带宽度变化进行理论分析,对于探究光电器件的潜在应用提供理论依据,具有重要的意义。本文基于第一性原理,采用平面波赝势方法,研究了 CdSe 的晶体结构和电

子结构及不同含量的 S 对 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 体系性质的影响。

1 计算方法

本文利用基于第一性原理方法的 CASTEP 软件进行计算,采用平面波赝势方法,将电子波函数用平面波基矢组展开,由广义梯度近似(GGA)校正电子间相互作用的交换和相关势。广义梯度近似校正是目前较准确的电子结构计算方法^[10]。在计算中,自洽精度设为 5.0 MeV,作用在每个原子上的力不超过 0.1 eV/nm,内应力小于等于 0.02 GPa。Cd 的价电子结构为 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$,价电子取 $4d^{10}$ 和 $5s^2$,Se 的价电子结构为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$,价电子取 $4s^2$ 和 $4p^4$ 。CdSe 晶体的计算模型如图 1 所示,其中闪锌矿型 CdSe 晶胞中原子坐标: Cd 为 (0,0,0), Se 为 (0.25,0.25,0.25)。

收稿日期: 2014-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(61274017,11074220,51072182,11304283);浙江省大学生科技创新活动计划(2013R406041);浙江省钱江人才计划(QJD1202004);浙江理工大学 521 人才计划

作者简介: 邢云(1990-),女,内蒙古包头人,硕士研究生,主要从事纳米材料制备与器件制备的研究。

通信作者: 李培刚, E-mail: pgli@zstu.edu.cn

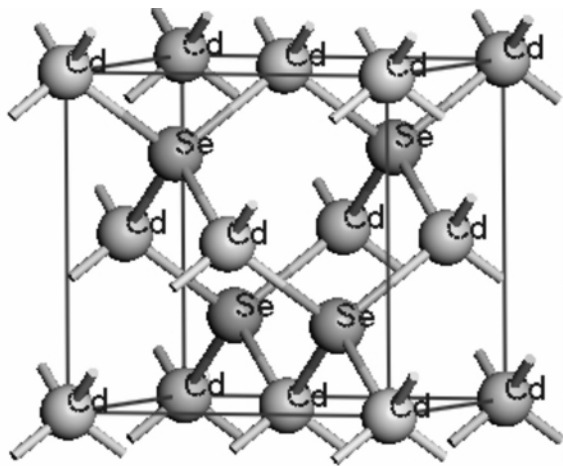


图1 CdSe晶体的计算模型

2 计算结果及讨论

2.1 CdSe 晶体计算结果

2.1.1 CdSe 晶体结构计算结果

经过计算, CdSe 基态晶格结构为闪锌矿型, 整个体系的总能量达到最小, 计算后的晶格参数与实验值对比如表 1, 通过比较得出计算值与实验值的误差仅为 2.1%, 这说明计算结果与实验值相吻合。

表1 闪锌矿型 CdSe 晶格参数计算值与实验值比较

	计算值	实验值	误差
CdSe 晶格参数/ \AA	6.2110	6.0793	2.1%

2.1.2 CdSe 晶体的能带图与态密度图

闪锌矿型 CdSe 的能带结构计算结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 闪锌矿型 CdSe 属于直接带隙半导体, 最小带隙在 G 点处, 带隙值为 0.518 eV, 与文献[10]计算结果 0.45 eV 相比, 更接近于实验值, 但是都小于实验结果 1.65~1.76 eV^[11], 这是由于计算方法中求解 Kohn-Sham 方程时并没有考虑体系的激发态, 致使价带及其以上的能级位置偏低, 而价带及以下能级能够与实验一致, 不影响计算结果对 CdSe 能带和电子结构的分析^[11-13]。

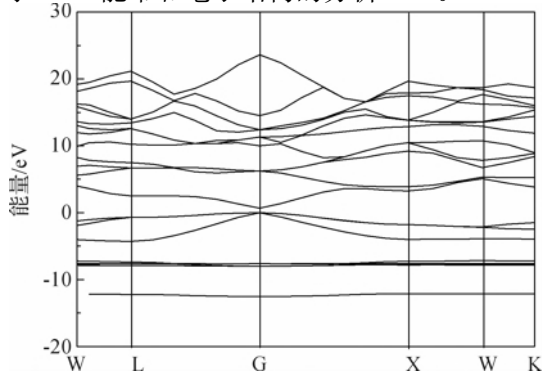


图2 闪锌矿型 CdSe 的能带结构

图 3 是闪锌矿型 CdSe 的总态密度和分波态密度图。态密度是指在能量范围 $E \sim (E + \Delta E)$ 内量子态数目 ΔZ 与能量 ΔE 之间的比值, 其本质是对能带结构的补充。从图 3 中可以看出, $-8 \sim -6$ eV 的低价带部分, 主要由 Cd 的 4d 轨道上的电子构成, 其态密度的峰值出现在 7.57 eV 处, $-4.5 \sim -3$ eV 的中价带部分, 主要由 Se 的 4p 轨道和 Cd 的 5s 轨道上的电子经过 sp 杂化之后提供, 而 $-3 \sim 0$ eV 的上价带主要由 Se 的 4p 轨道上的电子构成。Cd 原子的 5s 轨道和 4p 轨道构成导带, 并杂化了 Se 原子的 4p 轨道和 4s 轨道。

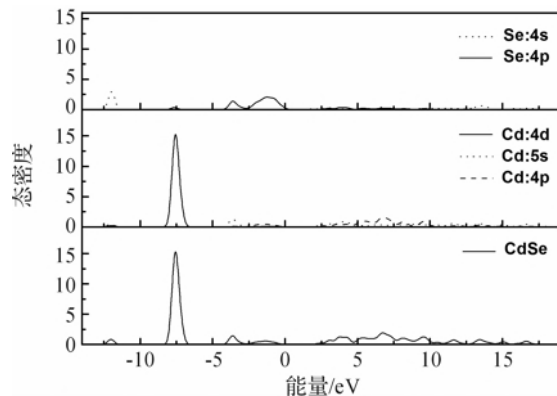


图3 闪锌矿型 CdSe 的态密度

2.2 S 替代对 CdSe 晶体的影响

2.2.1 S 替代对 CdSe 晶体结构的影响

表 2 和图 4 中显示了不同替代浓度时 CdSe 晶格结构的变化。表 2 可见, 随着替代浓度的增加, 其晶格参数发生了变化, 当 S 和 Se 的含量为 1:1 的时候, 晶体所属的晶系由立方晶系变为了三斜晶系, 说明这个时候, 由于替代引起的晶格畸变最大。图 4 画出了晶格常数 a 与 S 含量的关系, 从图 4 中可以看出, 随着 S 含量的增加, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的晶格常数线性递减, 这是由于 Se^{2-} 的离子半径为 1.98\AA , 而 S^{2-} 的离子半径为 1.84\AA , S^{2-} 的半径要小于 Se^{2-} 的半径, 所以 S 替代 Se 后, 引起晶格常数减小, 因此在 S 含量 x 从 0 变为 1 的过程中, 随着 S 含量的增多, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的晶格常数都是逐渐减小的。

表2 不同替代浓度对能带的影响

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	空间群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	所属晶系
CdSe	F-43M	6.211	6.211	6.211	立方晶系
$\text{CdSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$	P-43M	6.155	6.155	6.155	立方晶系
$\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	P1	6.103	6.103	6.104	三斜晶系
$\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$	P-43M	6.049	6.049	6.049	立方晶系
CdS	F-43M	5.989	5.989	5.989	立方晶系

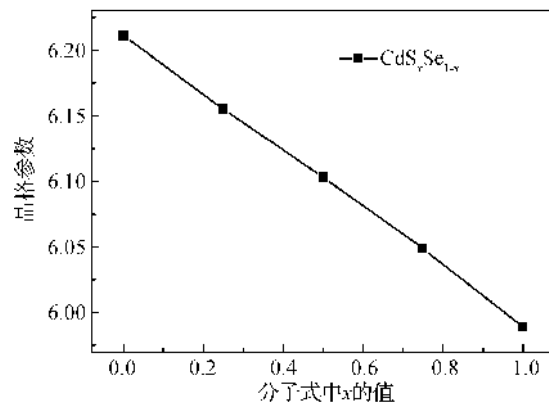


图 4 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的 a 轴方向晶格常数与 S 含量的关系

2.2.2 S 替代对 CdSe 晶体能带的影响

通过用不同含量的 S 替代 CdSe 晶体的 Se 原子,发现在 S 含量 x 从 0 变为 1 的过程中,随着 S 含量的增多, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的禁带宽度值呈上升趋势,这为实现能带工程奠定了理论基础,如图 5 和表 3。另外,基于这种替代计算,可以得到特定替代浓度下的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 晶体的禁带宽度,为实验研究不同含量的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的能带结构提供了理论依据。

针对不同含量的 S 替代 CdSe 晶体的 Se 原子对 CdSe 导带(CBM)和价带(VBM)的影响分析结果如表 4。由表 4 中数据得知,无论替代浓度如何变化,其价带顶的能量始终没有发生变化,价带顶的位置由 S 的 3p 轨道或者 Se 的 4p 轨道决定,这一点可从 $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ 的态密度和分波态密度图 6 中看出来,禁带宽度的下降主要是通过导带底的下降引起的。

表 3 不同替代浓度对禁带宽度的影响

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	禁带宽度/eV
CdSe	0.518
$\text{CdSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$	0.590
$\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	0.704
$\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$	0.864
CdS	1.013

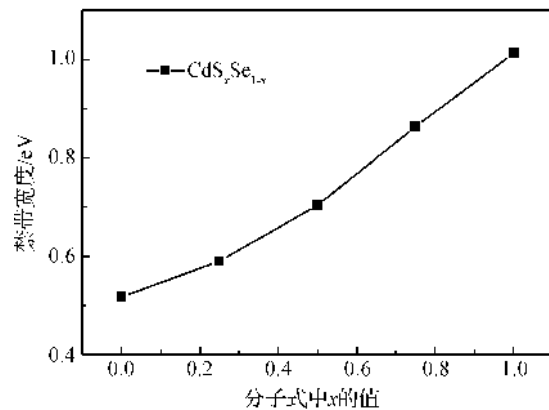


图 5 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的禁带宽度与 S 含量的关系

表 4 不同 S 含量时 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 体系的 CBM 和 VBM

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$	CBM/eV	VBM/eV
CdSe	0.518	0
$\text{CdSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$	0.590	0
$\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	0.704	0
$\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$	0.864	0
CdS	1.013	0

2.2.3 S 替代对 CdSe 晶体态密度的影响

图 6 和图 7 显示了 S 替代对 CdSe 晶体态密度的影响,图 6 是 $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ 的态密度和分波态密度,当 Se 和 S 的替代比例为 1 : 3 时,得到关于 Se 元素与 S 元素的分波态密度,发现两者产生的峰值基本一致,这是 S 原子很好地替代了 Se 原子的效果。图 7 是不同替代浓度下态密度的变化图。首先对比替代浓度 $x=0$ (即 CdSe) 以及替代浓度 $x=1$ (即 CdS) 的态密度,发现在这两种体系中,无论是其态密度的峰值位置,或者是其峰值的强度几乎都是一样的。其次,将 CdSe 与 $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ 的态密度相比较,其峰值的位置基本上没有发生变化,但是峰值的强度却发生了很明显的变化。最后再比较不同替代浓度时($x=0.25, 0.5, 0.75$) 的态密度图,发现无论是峰值的位置还是峰值的强度几乎又是一致的。

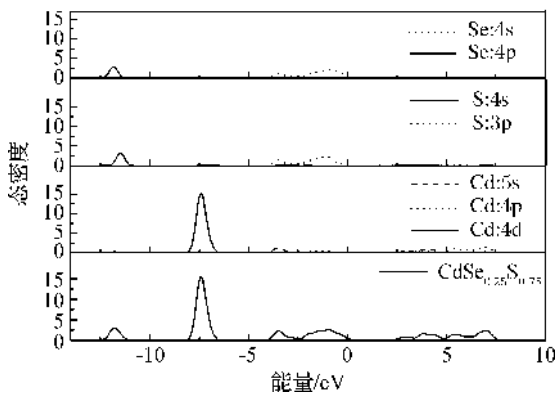


图 6 $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ 晶体的态密度和分波态密度

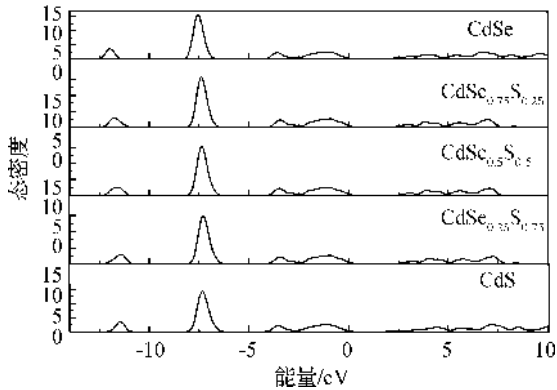


图 7 不同 S 含量时 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 体系的态密度

因此,可以得到以下结论:替代没有很明显的改变态密度的位置,但对态密度的强度产生了一些影响,并且这种影响同替代的浓度无关。

2.2.4 S替代对 CdSe 晶体差分电荷密度(EDD)的影响

差分电荷密度是分析晶胞原子之间相互作用最直观的方法,通过差分电荷密度图可以了解晶体中原子间的成键方式,通过观察颜色的深浅可以定性分析电子数目增减、电子云分布等情况,因而本文计算了未替代与替代情况下 CdSe 体系的差分电荷密度,结果如图 8。在 CdSe 晶体中,Cd 原子周围颜色与 Se 原子周围颜色相近,这说明 Cd 原子和 Se 原子主要靠共价键结合。为了证明计算结果的正确性,根据 Cd、Se 的电负性(两原子的电负性差大于 1.7 的为离子键、小于 1.7 的为共价键),Cd 的电负性为

1.69,Se 的电负性为 2.48,差值为 0.79,说明 CdSe 为共价化合物。在 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 晶体中,Se 原子周围颜色由深变浅,S 原子周围颜色由浅变深,说明 Se 原子的电子转移到 S 原子上,这同样可以从 S 原子的电负性(2.58)大于 Se 原子的电负性(2.48)得到验证,另外,Cd 原子周围颜色加深,说明 Cd 原子周围电子增多,Cd 原子和 Se 原子、Cd 原子和 S 原子之间的成键存在部分离子性,由于 Cd 与 Se、S 原子周围电子数目差别不大,因此认为 Cd 原子和 Se 原子、Cd 原子和 S 原子之间的成键仍以共价键为主,同时存在部分离子特性。在 CdS 晶体中,将所有的 Se 原子替换成 S 原子,因此 Cd 原子和 S 原子的成键既有图 a 中 Cd 原子和 Se 原子的共价键形式,又存在比图 b、c、d 中 Cd 原子和 Se、S 原子离子性强的成键方式。通过以上分析认为 S 替代使得整个体系的电荷进行了重新分布。

4 结 论

本文采用第一性原理方法,计算了 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 体系的晶体结构和电子结构,并分析了不同 S 含量对 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 体系性质的影响规律及物理机制。计算结果表明,由于 S 离子的半径小于 Se 离子的半径,所以,用 S 替代 Se 后,体系的晶格常数变小,并且,在 x 从 0 变到 1 的过程中, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 体系的晶格常数呈线性递减,当 x 值为 0.5 的时候,晶格畸变最大,晶体所属晶系由立方晶系变为了三斜晶系。相应的,在 x 从 0 变到 1 的过程中, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 体系的禁带宽度也随着 S 含量的增加逐渐增加。S 的替代使得 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 晶体的电荷进行了重新分布。本研究从理论上证明了成分替代调控半导体材料晶体结构和电子结构的可行性,为新型半导体器件的设计提供了依据。

参考文献:

- [1] Tolbert S H, Herhold A B, Johnson C S, et al. Comparison of quantum confinement effects on the electronic absorption spectra of direct and indirect gap semiconductor nanocrystals[J]. Physical Review Letters, 1994, 73 (24): 3266-3267.
- [2] Robel I, Gresback R, Kortshagen U, et al. Universal size-dependent trend in auger recombination in direct-gap and indirect-gap semiconductor nanocrystals[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(17): 177-404.
- [3] Li Y, Zhao B, Zhu S, et al. Purification of CdSe raw material[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33

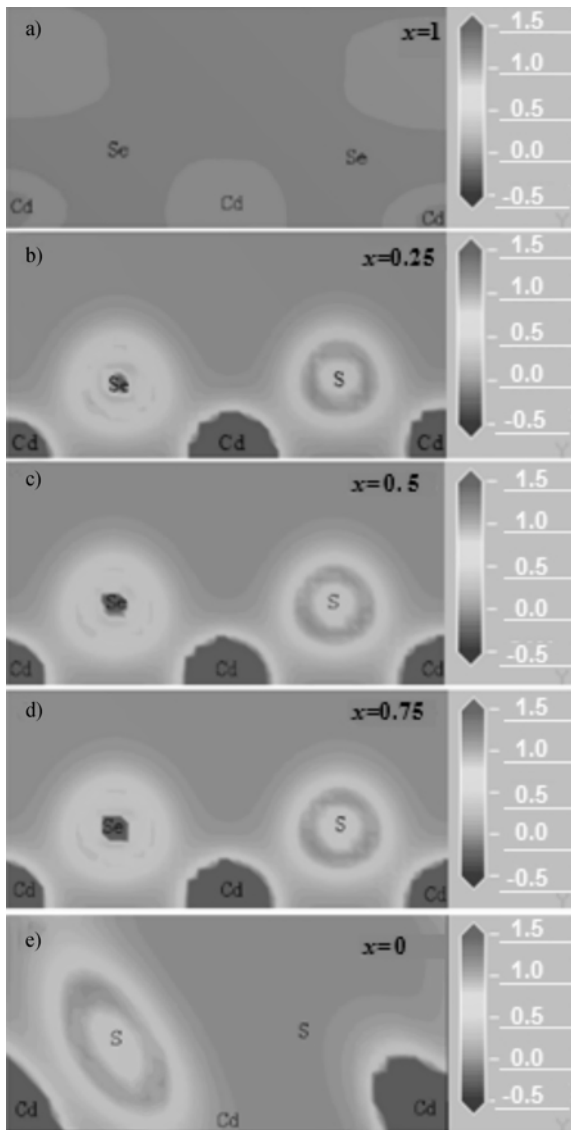


图 8 不同 S 含量时 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 晶体差分点电荷密度

- (3): 343-345.
- [4] Bhuse V M, Hankare P P. Low temperature synthesis of cubic CdSe, HgSe and (CdHg) Se thin films and their characterization[J]. Ionics, 2004, 10(3-4): 304-310.
- [5] Hankare P P, Bhuse V M, Garadkar K M, et al. CdHgSe thin films: preparation, characterization and optoelectronic studies[J]. Semiconductor Science and Technology, 2004, 19(2): 277-278.
- [6] Jin T, Yan C, Wen Z, et al. Elastic and thermodynamic properties of CdSe from first-principles calculations[J]. Communications in Theoretical Physics, 2008, 50(1): 220-222.
- [7] Chen X, Mintz A, Hu J, et al. First principles studies of band offsets at heterojunctions and of surface reconstruction using Gaussian dual-space density functional theory[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1995, 13(4): 1715-1727.
- [8] Chen X, Hua X, Hu J, et al. Band structures of II-VI semiconductors using Gaussian basis functions with separable ab initio pseudopotentials: Application to prediction of band offsets[J]. Physical Review B, 1996, 53(3): 1377-1379.
- [9] Yun S J, Lee G, Kim J S, et al. Electronic structure and optical absorption spectra of CdSe covered with ZnSe and ZnS epilayers[J]. Solid State Communications, 2006, 137(6): 332-337.
- [10] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2718.
- [11] Chen X, Mintz A, Hu J, et al. First principles studies of band offsets at heterojunctions and of surface reconstruction using Gaussian dual-space density functional theory[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1995, 13(4): 1715-1727.
- [12] Benosman N, Amrane N, Aourag H. Calculation of electronic and optical properties of zinc-blende $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2000, 275(4): 316-327.
- [13] Stampfl C, Van de Walle C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation[J]. Physical Review B, 1999, 59(8): 5521-5522.

Study on Effect of S Substitution on Crystal Structure and Electronic Structure of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Based on First Principles

XING Yun, ZHONG Dan-xia, LI Yan-jie, LIN Xiu-cha, SONG Jia,

QIAN Hui-qin, SHEN Jing-qin, WANG Shun-li, LI Pei-gang

(Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper calculates and analyzes the influence of crystal structure and electronic structure of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ and different S contents on properties of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloy system with plane pseudo-potential method based on first principles. The calculation result shows that the lattice constant of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ternary alloy crystal forming after S substitutes Se partly or wholly presents a trend of linear decrease with the increase of S content; except $\text{S}:\text{Se}=1:1$, the crystal system of alloy crystals with other ratios does not change; forbidden gap increases gradually and the peak value of state density gradually shifts towards the direction of high energy with the increase of S content. The analysis on difference charge density of the system substituted with S finds that the load of the whole system is redistributed after the substitution of S element.

Key words: CdSe; crystal structure; electronic structure; substitution; $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

(责任编辑: 康 锋)