

闪锌矿型 CdTe 电子结构和光学性质的 第一性原理^{*}

刘其军[†] 刘正堂 冯丽萍 许 冰

(西北工业大学材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2008 年 10 月 10 日收稿; 2009 年 4 月 21 日收修改稿)

Liu QJ, Liu ZT, Feng LP, et al. First-principle calculations of electronic structure and optical properties of Zinc blende CdTe [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2009, 26(5): 615 ~ 620.

摘 要 采用基于密度泛函理论(DFT)框架下广义梯度近似平面波超软赝势法,计算了闪锌矿型 CdTe 的能带结构、态密度和光学性质. 计算表明,闪锌矿型 CdTe 为直接带隙半导体,禁带宽度为 0.671 eV. 计算并分析了闪锌矿型 CdTe 的复折射率、复介电函数、吸收系数、光电导率、损失函数和反射率,其折射率为 2.69,静态介电常数为 7.23. 计算结果与其他文献结果吻合较好,为闪锌矿型 CdTe 的应用提供了理论依据.

关键词 闪锌矿型 CdTe, 能带结构, 态密度, 光学性质, 第一性原理

中图分类号 TN304.2

1 引言

CdTe 作为一种重要的宽禁带半导体材料^[1],具有一系列优良性质,如:光化学稳定性好、发光效率高、发射光谱窄并且对称^[2-4]等,被广泛用于太阳能电池、量子点材料及生物传感器等领域^[5-6]. 因此,对 CdTe 的实验研究越来越受到重视. 然而,通过利用第一性原理研究 CdTe 能带结构的还比较少^[3,7],而这对深入了解 CdTe 的光致发光性质有重要意义,正是由于 CdTe 在发光性质上具有非常突出的特性,因而使其日益受到关注.

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势法,对闪锌矿型 CdTe 的能带结构、态密度和光学性质进行了计算,并与其他文献报道结果进行了对比,从而为实验分析及应用提供了相关数据.

2 计算方法和理论模型

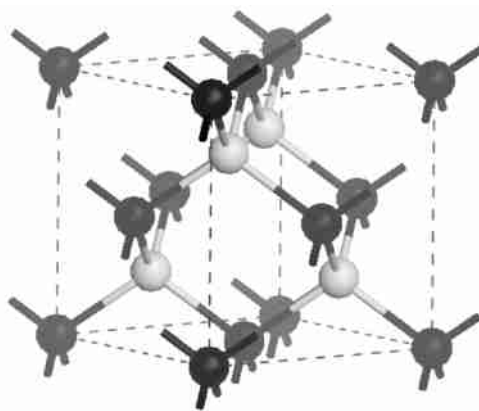
本文计算采用的是 Accelrys 公司的 Materials Studio 中的 CASTEP 模块进行计算. 此模块基于密度泛函方法的从头算量子力学程序:利用平面波赝势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数用平面波基矢组展开,电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[8]. 本文计算的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91,计算中平面波截断能 E_{cut} 取为 290 eV. 自洽场运算中,自洽精度设为每个原子能量收敛至 5.0×10^{-6} eV,作用在每个原子上的力不超过 0.01 eV/nm,内应力不大于 0.02 GPa. 在模型的结构优化中,

^{*} 航空科学基金(2008ZF53058)、教育部博士点基金(200806991032)和西北工业大学基础研究基金(NWPU-FFR-W018108)资助

[†]E-mail: dianerliu@126.com

采用了 BFGS 算法,布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 的 $4 \times 4 \times 4$ 进行分格.在用超软赝势描述价电子与芯态关系时,Cd 的结构为 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$,价电子取 $4d^{10}$ 和 $5s^2$,Te 的结构为 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$,价电子取 $5s^2$ 和 $5p^4$.

闪锌矿型 CdTe 晶体结构的空群为 $F\bar{4}3m$. 闪锌矿型 CdTe 晶胞中原子坐标为 Cd: $(0,0,0)$; Te: $(0.25,0.25,0.25)$,如图 1 所示.



(灰球为 Te 原子,黑球为 Cd 原子)

图 1 闪锌矿型 CdTe 晶体结构

3 计算结果及讨论

3.1 几何结构优化

经过优化计算,获得了闪锌矿型 CdTe 基态晶格结构,使得整个体系的总能量最小,优化后得到的晶胞参数 $a = 0.65769\text{nm}$,与文献[1]分别采用 GGA ($a = 0.65953\text{nm}$) 和 LSDA ($a = 0.64308\text{nm}$) 的计算结果和文献[3]采用 L/APW + lo ($a = 0.6421\text{nm}$) 的计算结果相近,同时与实验结果 $a = 0.6481\text{nm}$ ^[9] 相差不大,说明计算结果是可信的.图 2 是闪锌矿型 CdTe 晶格常数与总能量的关系图.

3.2 电子结构

在几何结构优化后,闪锌矿型 CdTe 沿布里渊区高对称点方向的能带结构计算结果如图 3 所示.由图 3 可以看出,闪锌矿型 CdTe 属于直接带隙半导体,最小带隙在 G 点处,计算得到的最小带隙为 0.671eV ,与文献[3]计算结果 0.566eV 相比,更接近于实验值,但是都小于实验结果 1.606eV ^[10],这是由于计算方法本身在求解 Kohn-Sham 方程时没有考虑体系的激发态,使得价带及其以上的能级位置偏低,而价带及以下能级与实验一致,但是这并不影响计算结果对能带结构和电子结构的分析^[11].

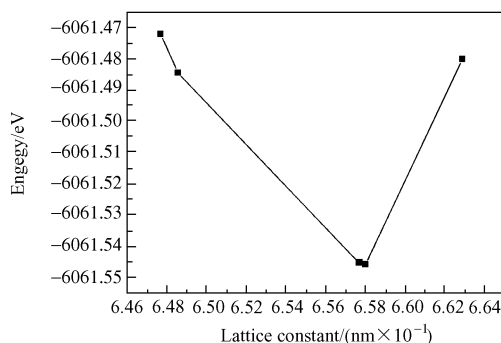


图 2 闪锌矿型 CdTe 晶格常数与总能量的关系

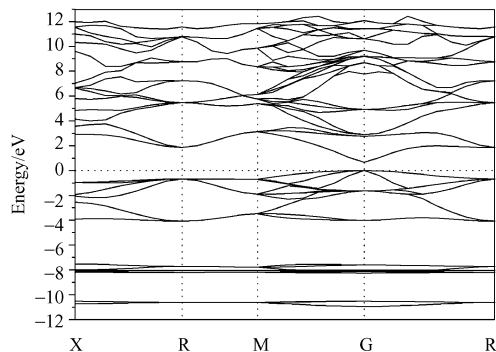


图 3 闪锌矿型 CdTe 的能带结构图

图 4 给出了闪锌矿型 CdTe 总态密度和分态密度图.从图 4 可以看出,低价带部分带宽为 2.214eV ,主要由 Te 的 $5s$ 电子构成,其中态密度的峰值出现在 -10.497eV 处,同时也杂化了 Cd 的 $4d$ 和 $5s$ 态.中

价带部分带宽为 2.514eV,主要由 Cd 的 4d 态构成,其中态密度峰值出现在 -7.983eV 处。在费米能级附近的价带,态密度曲线分别在 -3.705eV、-0.986eV 处出现峰值,前一个峰主要由 Te 的 5p 轨道构成,同时杂化了 Cd 的 5s 态;后一个峰主要由 Te 的 5p 轨道构成,同时杂化了 Cd 的 4p 态。导带主要由 Cd 原子的 5s 和 4p 轨道构成,同时杂化了 Te 的 5p 和 5s。

3.3 光学性质

3.3.1 复折射率

固体的宏观光学响应函数由光的复折射率

$$N = n + ik \quad (1)$$

来描述,复折射率的实部和虚部满足 Kramers-Kronig 色散关系^[12]。利用第一性原理赝势平面波法计算了闪锌矿型 CdTe 的光学性质,考虑到计算方法本身得到的带隙比实验值小,通过剪刀算符进行修正,得到的带隙为 0.671eV,引入的修正因子 0.935eV 将带隙提高到实验值 1.606eV。计算得到闪锌矿型 CdTe 在入射光偏振方向沿 a 轴(100)方向上的复折射率曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看到,闪锌矿型 CdTe 的折射率为 2.69,此结果与文献值 2.75^[13] 及 2.70^[14] 相一致,首先说明了计算结果是可信的,其次说明了引入剪刀算符是必要的。

3.3.2 复介电函数

根据复折射率与复介电函数间的关系^[12]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = 2nk, \quad (3)$$

可以导出闪锌矿型 CdTe 的复介电函数,计算结果如图 6 所示。从图 6 中得知, $\epsilon_1(0) = 7.23$ 。在低能区,介电函数实部随光子能量增加而增加,计算得到的介电函数实部最大值在 2.20eV 处,数值为 9.84。然后,随着光子能量的增加而急剧下降,当光子能量在 2.20 ~ 5.99eV 时, $\epsilon_1 > 0$; 当光子能量在 5.99 ~ 16.46eV 时, $\epsilon_1 < 0$ 。

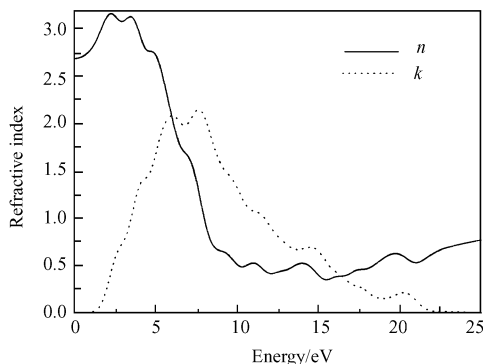


图 5 闪锌矿型 CdTe 的复折射率

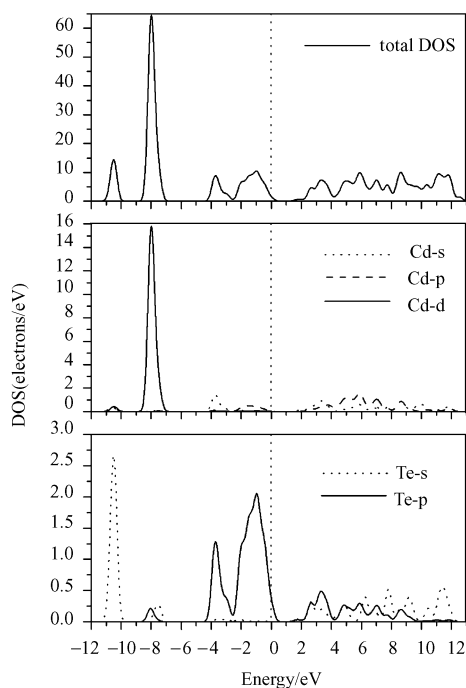


图 4 闪锌矿型 CdTe 的总态密度和分态密度图

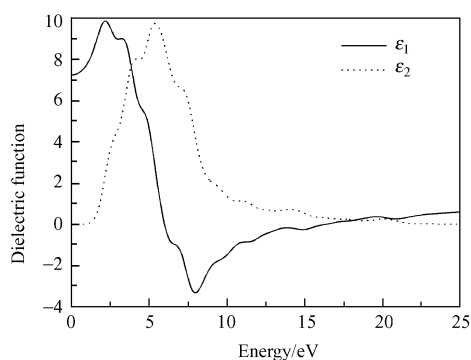


图 6 闪锌矿型 CdTe 的复介电常数

3.3.3 吸收光谱

根据吸收系数与复折射率虚部之间的关系^[12]:

$$\alpha = 2k/c, \quad (4)$$

其中, c 为真空中的光速. 计算得到的吸收光谱曲线如图 7 所示. 从图 7 中可以看到, 晶体的吸收边在 1.56eV 左右, 这与价带顶到导带底的直接跃迁相对应, 它来自于 Te 的 5p 至 Cd 的 5s 电子跃迁; 同时可以看到分别在 7.885eV、11.350eV、14.686eV、20.298eV 处出现了 4 个峰, 对照态密度图可以得知这些峰主要来源于 Te 的 5s、5p 和 Cd 的 4d 向导带跃迁的结果, 其中在 1.56 ~ 10.85eV 范围内第 1 个峰值 (7.885eV) 是与 e 轨道相对应的, 在 10.85 ~ 13.54eV 范围内第 2 个峰值 (11.350eV) 是与 t_2 轨道相对应的, 以上 2 个峰值主要是 Te 的 5p 态向导带跃迁的结果; 在 13.54 ~ 18.92eV 范围内第 3 个峰值 (14.686eV) 是与中价带向导带的电子跃迁相对应, 主要是 Cd 的 4d 态向导带跃迁的结果; 而在 18.92eV 以后的吸收曲线与低价带向导带的电子跃迁相对应, 主要是 Te 的 5s 态向导带跃迁的结果. 同时为了与其他文献的实验结果相比较, 我们作出了波长从 0 ~ 1000nm 的吸收光谱图, 如图 8 所示. 图 8 与文献[2]和文献[15]的实验值吻合得比较好.

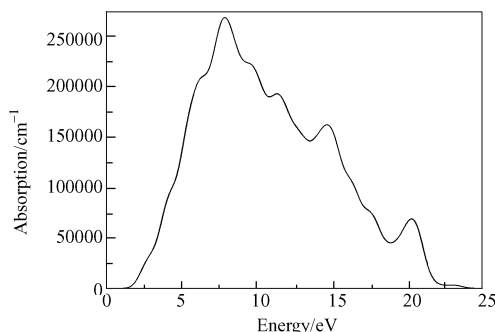


图 7 闪锌矿型 CdTe 的吸收谱

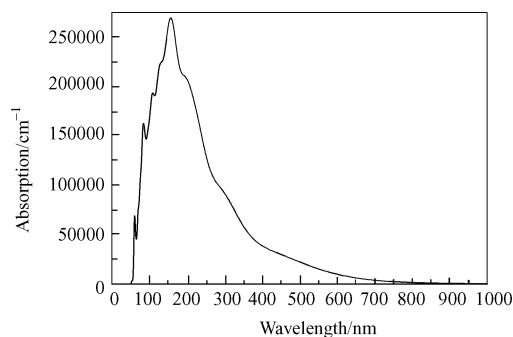


图 8 闪锌矿型 CdTe 的吸收谱(波长 0 ~ 1000nm)

3.3.4 光电导率、损失函数和反射率

根据光电导率与介电函数之间的关系^[12]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = -\frac{i}{4}[\epsilon(\omega) - 1], \quad (5)$$

损失函数与介电函数之间的关系:

$$L(\omega) = \text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)}\right] = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (6)$$

以及反射率与复折射率之间的关系:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (7)$$

分别计算得到闪锌矿型 CdTe 的光电导率、损失函数和反射率, 如图 9 所示. 从图 9 中可以看出, 闪锌矿型 CdTe 的光电导率在 1.56eV 左右开始增加, 并在 5.65eV 达到最大值; 在能量小于 1.56eV 时, 能量损失为 0, 而最大的能量损失峰在 16.82eV 处; 在反射谱中, 能量在 9.94eV 处, 反射达到最大值, 以上结果希望能对研究闪锌矿型 CdTe 的实验工作有所帮助.

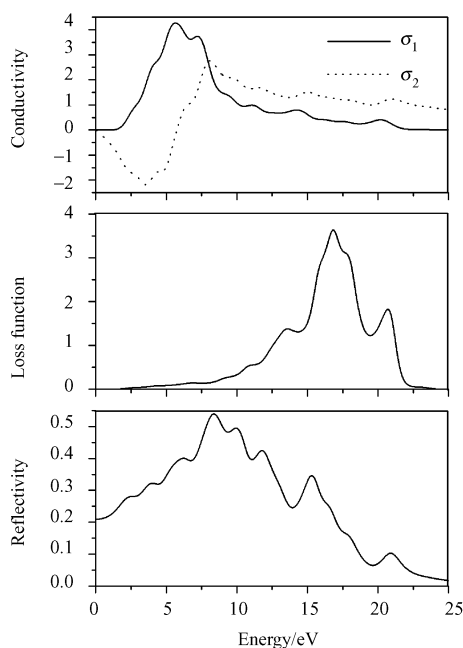


图 9 闪锌矿型 CdTe 的光电导率、损失函数和反射谱

4 结论

本文采用基于密度泛函理论(DFT)框架下广义梯度近似平面波超软赝势法, 优化了闪锌矿型 CdTe 的几何结构参数, 计算并分析了闪锌矿型 CdTe 的能带结构、态密度和光

学性质. 结果表明, 闪锌矿型 CdTe 为直接带隙半导体, 禁带宽度为 0.671 eV, 计算得到其折射率为 2.69, 静态介电常数为 7.23. 这为从实验上研究闪锌矿型 CdTe 的电子结构和光学性质之间的关系提供了理论依据.

参考文献

- [1] Sun L Z, Chen X S, Guo X G, *et al.* First principles calculation of the band structure of CdTe and HgTe [J]. J Infrared Millim Waves, 2004, 23 (4): 271-275 (in Chinese).
孙立忠, 陈效双, 郭旭光, 等. CdTe 和 HgTe 能带结构的第一性原理计算[J]. 红外与毫米波学报, 2004, 23 (4): 271-275.
- [2] Wang Y, Hou Y B, Tang A W, *et al.* Influence of different stabilizers on optical properties of water-soluble CdTe nanocrystals [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2008, 29 (1): 171-175 (in Chinese).
王 琰, 侯延冰, 唐爱伟, 等. 不同稳定剂对水溶性 CdTe 纳米晶光学性质的影响[J]. 发光学报, 2008, 29 (1): 171-175.
- [3] Merad A E, Kanoun M B, Merad G, *et al.* Full-potential investigation of the electronic and optical properties of stressed CdTe and ZnTe [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92: 333-339.
- [4] Komin V, Tetali B, Viswanathan V, *et al.* The effect of the CdCl₂ treatment on CdTe/CdS thin film solar cells studied using deep level transient spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 2003, 431-432: 143-147.
- [5] Wu W Z, Zheng Z R, Jin Q H, *et al.* The property of third-order optical nonlinear susceptibility of water soluble CdTe quantum dots [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57 (2): 1177-1182 (in Chinese).
吴文智, 郑植仁, 金钦汉, 等. 水溶性 CdTe 量子点的三阶光学非线性极化特性[J]. 物理学报, 2008, 57 (2): 1177-1182.
- [6] Ma L L, Zheng Y F, Hou J, *et al.* Structure and optical properties of Te-doped CdTe thin films [J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition), 2007, 24 (2): 175-179 (in Chinese).
马灵灵, 郑毓峰, 侯 娟, 等. 自掺杂 Te 生长 CdTe 薄膜的结构及其光学性质研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2007, 24 (2): 175-179.
- [7] Yao K L, Gao G Y, Liu Z L, *et al.* Half-metallic ferromagnetic semiconductors of V- and Cr-doped CdTe studied from first-principles pseudopotential calculations [J]. Physica B, 2005, 366: 62-66.
- [8] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code [J]. J Phys Condens: Matter, 2002, 14 (11): 2717-2744.
- [9] Madelung O (ed). Landolt-börnstein: numerical data and functional relationships in science and technology-new series [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1982. 17 (Parts a and b); 1987. 22 (Part a).
- [10] Gil B, Dunstan D J. Tellurium-based - compound semiconductors and heterostructures under strain [J]. Semicond Sci Technol, 1991, 6 (6): 428-438.
- [11] Stampfl C, Van de Walle G. Density-functional calculations for - nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 5521-5535.
- [12] 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.
- [13] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998.
- [14] Reddy R R, Rama Gopala K, Narasimhulu K, *et al.* Interrelationship between structural, optical, electronic and elastic properties of materials [J]. J Alloys Compd, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.06.037.
- [15] Liu M X, Sun Y, Gan L H, *et al.* Fabrication of ultrathin films of CdTe quantum dots by electrostatic self-assembly method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23 (3): 557-561 (in Chinese).
刘明贤, 孙 颖, 甘礼华, 等. 静电自组装备 CdTe 量子点纳米薄膜[J]. 无机材料学报, 2008, 23 (3): 557-561.

First-principle calculations of electronic structure and optical properties of Zinc blende CdTe

LIU Qi-Jun LIU Zheng-Tang FENGLi-Ping XU Bing

(*State Key Lab. of Solidification Processing, College of Materials Science and Engineering,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

Abstract Band structure, density of states, and optical properties of Zinc blende CdTe have been investigated using the plane-wave ultrasoft pseudopotential technique based on density functional theory (DFT). The calculated results show that Zinc blende CdTe is direct semiconductor with the band gap of 0.671eV. The complex refractivity index, complex dielectric function, absorption coefficient, complex conductivity function, energy-loss function, and optical reflectivity have been calculated and analyzed. The results show that the refractivity index is 2.69 and the static dielectric constant is 7.23. The results are in agreement with the previous work and offer a theoretical basis for the application of Zinc blende CdTe.

Key words Zinc blende CdTe, band structure, density of states, optical properties, first-principles