

文章编号: 1000-7032(2012)07-0720-09

Zn_{1-x}Cd_xS 三元混晶的电子结构及光学性质计算与实验验证

李 萍¹, 辛传祯², 徐建萍², 张晓松², 李德军³, 李 岚^{2*}

(1. 天津理工大学 理学院, 天津 300384; 2. 天津理工大学 材料物理研究所, 天津 300384;

3. 天津师范大学 物理与电子信息学院, 天津 300387)

摘要: 基于密度泛函理论的平面波超软赝势法, 计算了 Zn_{1-x}Cd_xS 三元混晶的电子结构和光学性质。计算结果表明, Cd 进入 ZnS 晶格后, 禁带宽度变窄, 硫空位 (V_S) 缺陷能级随 x 值增大逐渐向费米能级移动, 在紫外和可见波段的吸收截止波长随着 x 值增大逐渐红移。采用共沉淀法制备了 Zn_{1-x}Cd_xS 三元混晶, XRD 图谱表明形成了 Zn_{1-x}Cd_xS 合金相, 吸收光谱显示了与理论计算相符的能带和吸收截止边的移动规律, 荧光光谱显示与 V_S 相关的发射峰随 x 增大逐渐红移, 与计算得到的 V_S 缺陷能级的移动规律相同。

关键词: 密度泛函理论; 电子结构; 光学性质; Zn_{1-x}Cd_xS 三元混晶

中图分类号: O471.6; O472.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123307.0720

Calculation and Experimental Verification for Zn_{1-x}Cd_xS Ternary Mixed Crystals on Electronic Structures and Optical Properties

LI Ping^{1,2}, XIN Chuan-zhen², XU Jian-ping², ZHANG Xiao-song², LI De-jun³, LI Lan^{2*}

(1. College of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

2. Institute of Material Physics, Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices, Ministry of Education, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

3. Physics and Electronic Information College, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

* Corresponding Author, E-mail: lilan@tjut.edu.cn

Abstract: The electronic structures and optical properties of Zn_{1-x}Cd_xS ternary mixed crystals have been investigated using the first-principle plane-wave pseudopotential method. Comparison of calculations with different Cd doping concentration, the band gap shows gradually decrease with Cd doping concentration increasing. This band-narrowing phenomenon is ascribed to the reduction of bottom of conduction band determined by low energy electrons of Zn4s orbit and the elevation of top of valence band which was formed by the electrons of S3p states. Also the sulfur vacancy level was calculated and showed a shift near to the Fermi level with an increased of Cd doping concentration. The dielectric function and absorption coefficient of Zn_{1-x}Cd_xS are also studied. For the absorption coefficient calculation of Zn_{1-x}Cd_xS, we found that absorption onset in UV-Vis spectrum shifts to low energy with x increase. Moreover, the XRD, fluorescence spectrum and experimental absorption spectra of Zn_{1-x}Cd_xS prepared by chemical synthesis and annealing treatment are obtained. The results exhibit agreement with the calculations.

Key words: density functional theory; electronic structures; optical properties; Zn_{1-x}Cd_xS ternary mixed crystals

收稿日期: 2012-02-28; 修订日期: 2012-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(60877029); 天津市自然科学基金(09JCYBJC01400)资助项目

作者简介: 李萍(1988-), 女, 安徽安庆人, 主要从事光学材料方面的研究。

E-mail: betalp@163.com, Tel: (022)60215266

1 引言

$A_{1-x}B_xC$ 型三元混晶是由 AC 和 BC 半导体混合组成。它们的结构特性、电子传输特性、光学性能和晶体外延性可以随 x 数值连续可调,从而引起了广泛的关注^[1]。Cd 和 Zn 的硫族化合物都是 II-VI 族半导体,属于直接宽带隙半导体,是 $A_{1-x}B_xC$ 型半导体的重要成员。利用这类材料可以获得从蓝光到近紫外光的发光器件和用于 X 射线、 γ 射线探测的探测器^[2-4]。除此之外 CdS 化合物还被视作短波长和中等波长红外聚焦平面波阵列的一种选择材料^[5-6]。由于 Zn、Cd 处于同一副族,最外层电子组态都是 $ns^2(n-1)d^{10}$,电负性非常接近,所以 ZnS 晶体中的 Zn 原子容易被 Cd 原子取代而得到 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 三元混晶^[7]。这种混合晶体表现出明显的能带可调性,既有由于合金比例 x 改变所引起的能带移动,也有当纳米颗粒的尺度小于玻尔半径时由于量子尺寸效应所造成的能带展宽。2004 年, Kumar 等^[8] 研究了 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 薄膜随合金比例 x 值变化的能隙特性,发现薄膜的带隙随着 Zn 含量从 CdS 的 2.44 eV 增加到 ZnS 的 3.5 eV。2011 年, Sharkey 等^[9] 报道了 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 纳米晶带隙明显的量子尺寸效应,当粒子半径小于 4 nm 时,带隙与 x 值呈非线性变化。对 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 合金的缺陷属性以及光学性质也开展了讨论。1997 年, Ichimura 等^[10] 采用电气化学沉积法得到了 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 合金,对其荧光光谱进行了研究,认为合金中存在高温退火引起的

Vs 缺陷态。2001 年, Kulkarni 等^[1] 报道了 ZnS、CdS 和 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 纳米粒子的光学性质,指出随着 Cd 含量的增大, $Zn_{1-x}Cd_xS$ 三元纳米粒子的发射峰从 ZnS 的 450 nm 逐渐移动到 CdS 的 610 nm 且光谱半高宽变宽,研究认为这一红移是由其中的多种缺陷共同造成的,而非量子尺寸效应。

对 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 混合晶体的能带结构的理论预测也有所报道。2010 年, Korozlu 小组^[11] 首次报道了用第一性原理计算的 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 三元混晶的能带结构,指出随着 x 的增大,体系的可压缩性增强,造成带隙逐渐变窄且体积弹性模量依次减小。他们预测在 0~6 eV 范围内,折射率 $n(\omega)$ 将不断降低,同时能量损耗 $L(\omega)$ 峰值向低能端移动,但是未得到实验验证。本文采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势法,对 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 三元混晶的能带结构、态密度和光学性质进行计算,讨论了 x 对 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 带隙和对其中的缺陷能级形成的影响机制,同时还计算了晶体存在结构缺陷 V_S 时的电子结构,分析了缺陷能级随 x 值的移动规律。采用共沉淀法制备了 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 三元混晶,对退火后的样品进行了 X 射线衍射(XRD)图谱、吸收光谱和荧光光谱分析,并与理论计算结果进行了比较。

2 实验

2.1 模型构建与计算方法

本工作采用的是 Accelrys 公司的 Materials Studio 中的 CASTEP 模块运算。利用平面波赝势

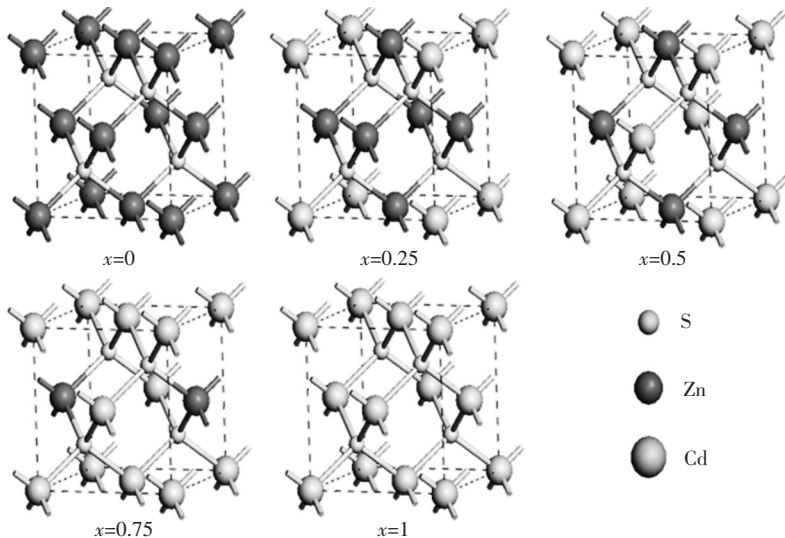


图1 $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 晶胞结构示意图

Fig. 1 Crystal structures of $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) ternary mixed crystals

方法^[12],将离子势用超软赝势^[13]替代,电子波函数用平面波基矢展开,交换关联能采用 GGA 中的 PBE^[14]近似,计算中平面波截止能 E_{cut} 取为 375 eV。自洽场运算中,自洽精度设为每个原子能量收敛至 2.0×10^{-5} eV,作用在每个原子上的力设定为不超过 0.5 eV/nm。在模型的结构优化中,采用 BFGS 算法,布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack^[15]的 $3 \times 3 \times 3$ 分格进行。在用超软赝势描述价电子与芯电子关系时,Cd、Zn、S 的价电子分别取 $4d^{10}5s^2$ 、 $3d^{10}4s^2$ 、 $3s^23p^4$ 。计算时设计的超晶胞结构是建立在闪锌矿 ZnS 晶胞的基础上,属于立方晶系,空间群为 $F-43m$ 。纯的 ZnS 采用一个 $2 \times 1 \times 1$ 的超晶胞,包含 16 个原子,Zn、S 比是 1:1。结构缺陷选择去掉一个晶格位置上的 S 原子所形成的 V_S 。Cd 离子取代 Zn 离子的比例分别为 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$,其 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶晶胞结构示意图如图 1 所示。

2.2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶的制备

采用共沉淀法制备了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶。化学反应原物为高纯的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等。取浓度为 0.01 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液以 1:0,3:1,1:1,1:3 和 0:1 的体积比混合均匀,将一定量多磷酸钠作为稳定剂加入混合溶液中,缓慢向混合溶液中滴加 0.01 mol/L 的 Na_2S 溶液 100 mL,将所得反应物先后进行离心、分离、洗涤以去除杂质离子,以上所有滴加和反应过程均在搅拌器中进行。将所得样品在硫的保护气氛中,进行退火处理,退火温度为 300 °C,退火时间为 15 min。样品的 X 射线衍射 (XRD) 图由辐射源为 Cu K α 的 D-max-2500-PC 型衍射仪测量,辐射波长为 $\lambda = 0.154$ nm,工作条件是电压 40 kV、电流 40 mA。吸收光谱由日立 U-4100 双光束紫外可见光光度计测试。荧光光谱由 JY-FL3 荧光光谱仪测得,以 450 W 的 Xe 灯作为激发源。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶的电子结构

图 2 是 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶取不同 x 时的 XRD 谱,衍射谱中 3 个明显的衍射峰分别对应于闪锌矿结构的 (111)、(220) 和 (311) 晶面,图 1 中线状谱分别是 CdS、 $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$ 、ZnS 的标准谱图 (JCPDS 卡片:10-0454、35-1469、05-0566)。可以

看出随着 Cd 含量的增加,所有衍射峰连续向小角度方向偏移,晶相从典型的 ZnS 相过渡到 CdS 相,说明 Cd^{2+} 进入 ZnS 晶格替代 Zn^{2+} 形成了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 合金相^[16-17]。根据 Debye-Scherrer 公式^[18]计算得到的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 平均粒径 (表 1 中的 D) 随 x 值的增大而增大。

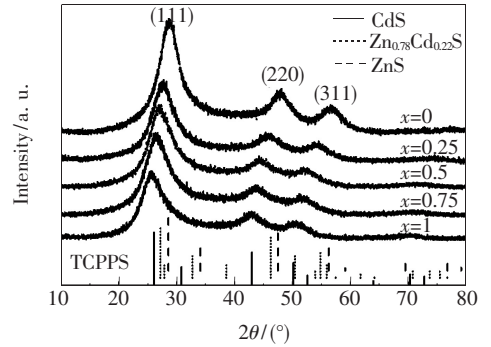


图 2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的 XRD 图谱。线状谱是标准卡片图。

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) ternary mixed crystals. The line spectra are the standard cards.

根据布拉格公式,我们计算了 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 时的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 平均晶格常数 (表 1 中的 a_{exp})。可以看出随着 x 值的增大,晶格常数呈上升趋势,其中 $x = 1, 0$ 时的晶格常数与 Zakharov 等^[19]在 1994 年报道的准粒子 CdS 的晶格常数 ($a = 0.582$ nm) 和 ZnS 的晶格常数 ($a = 0.541$ nm) 相符。表 1 中同时给出了利用 Castep 软件计算得到的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 的晶格常数 (a),经比较发现, a_{exp} 和 a 两者符合得较好。晶格常数的增大与形成化合物的离子半径和离子结合能有关,一方面 Cd^{2+} 半径 (0.095 nm) 大于 Zn^{2+} 的半径 (0.074 nm),表 1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 平均粒径 (D) 和晶格常数的理论计算值 (a)、实验值 (a_{exp})

Table 1 Average particle size (D), and lattice constants of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ (a is theoretical calculated value, a_{exp} is experimental value)

化合物	D/nm	a/nm	a_{exp}/nm
ZnS	25	0.545	0.540
$\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$	32	0.558	0.555
$\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$	39	0.572	0.562
$\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}$	44	0.582	0.573
CdS	50	0.594	0.583

使得晶胞扩大;另一方面 S 原子和这两种原子半径不同的金属作用时,结合能的不同使 S 更易于和 Zn 作用,S—Cd 键的键长较 S—Zn 键的键长要长,从而使晶格常数在掺 Cd 之后变大。

我们分别计算了 $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 时的 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 的能带结构和态密度。其中 ZnS、 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 和 CdS 三种情况下的能带结构和态密度分布由图 3、4、5 给出。对于不同的 x 值,所有能带结构图都具有相同的对称点: $G(0,0,0)$ 、 $F(0,1/2,0)$ 、 $Q(0,1/2,1/2)$ 、 $Z(0,0,1/2)$, 并且价带顶和导带底均位于 G 点,说明 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 是一种直接带隙半导体,计算得到的带隙值分别是 2.08, 1.72, 1.46, 1.24, 1.08 eV。由图 3 的 ZnS 的能带结构图(a)和态密度分布图(b)可以看出,导带部分主要由 Zn 的 4s 态电子贡献,峰值位于 4.7 eV 处;ZnS 的价带基本上可以分为 3 个区域: 0.26 ~ -4.9 eV 的上价带、-4.9 ~ -6.65 eV 的中价带以及 -11.7 ~ -12.95 eV 的下价带区。其中下价带几乎全部由 S 的 3s 态电子贡献,峰值位置在 -11.74 eV 处;中价带区主要由 Zn 的 3d 态电子贡献,其能量位置与其他价带区不相互重叠,且态密度远远高于其他价带,表明 Zn 的 3d 态是高度局域的;S 的 3p 态电子分布主要贡献于上价带区,相对于中价带比较平滑,同时还发现 S 的 3p 态电子和 Zn 的 s、p 态电子之间都有比较强的杂化现象。

比较图 3 和图 4 可以发现,随着 Cd 含量的增

加,体系的价带有较小的上移,而导带则逐渐向费米能级靠近。当 $x=1$ 时,CdS 带隙达到最小。从态密度分布图(图 4(b)、5(b))可以看到,当 Cd 原子部分替代 Zn 原子后,中价带分成了两个区域,态密度峰值分别位于 -7.34 eV 和 -5.67 eV 处,由 Cd 的 4d 态和 Zn 的 3d 态电子共同贡献;当 Cd 原子完全替代 Zn 原子后,中价带再次合并为一个峰,仅有 Cd 的 4d 态电子贡献的 -7.34 eV 峰存在。

Douglas 等^[20]指出,S 的 3p 电子与 Cd 的 4d 电子之间的 p-d 排斥能(ΔE_{pd})与阳离子 d 轨道半径 r_d 成正比。掺 Cd 后,相对论效应和 Cd5s 轨道较大的钻穿效应使 Cd4d 轨道发生膨胀,半径 r_d 增大,导致 p-d 排斥效应增大^[21],从而使主要由 S3p 态电子决定的价带顶发生一定的上移。Cd 的掺杂对导带也具有一定影响,从图 4(b)可以看到,引入 Cd 后,导带部分既有由 Zn 的 4s 态电子和 Cd 的 5s、4p 态电子共同贡献,且原来 Zn4s 轨道中相对较低能态的电子参与了作用。随着 Cd 含量的逐渐增加,Zn 含量的减少,会使 Zn4s 轨道中越来越多的低能态电子参与成键,导带底不断下移,当完全替代并形成 CdS 时,该能级离费米能级最近(图 5(b))。此外有文献指出,带隙变化还与晶体受到的外应力有关^[22]。ZnS 处于压应变时,禁带宽度变大;而处于张应变时,禁带宽度变小。Cd 的掺入导致晶格常数变大,使 ZnS 处于张应变状态,从而带隙表现出减小趋势,这是可能

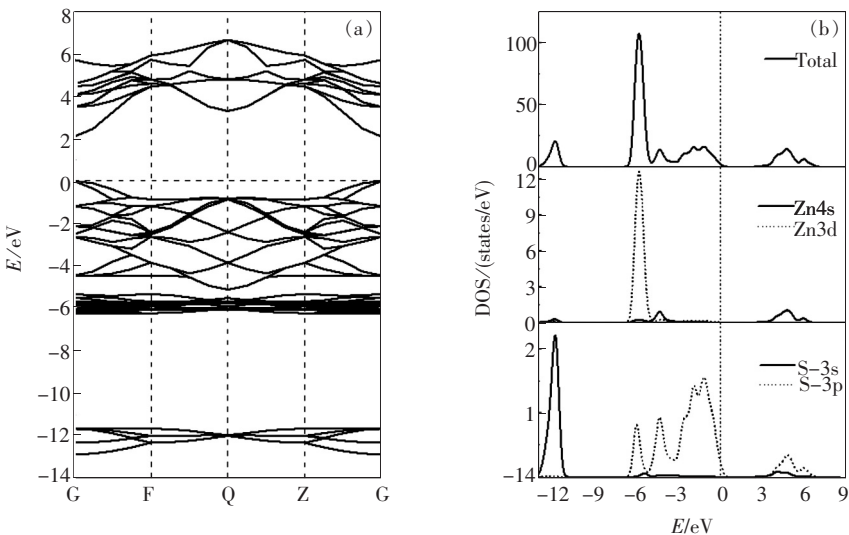


图 3 ZnS($x=0$)的能带结构(a)和态密度分布图(b)

Fig. 3 (a) Energy band structure and (b) DOS for pure ZnS ($x=0$). The Fermi energy is set to 0.

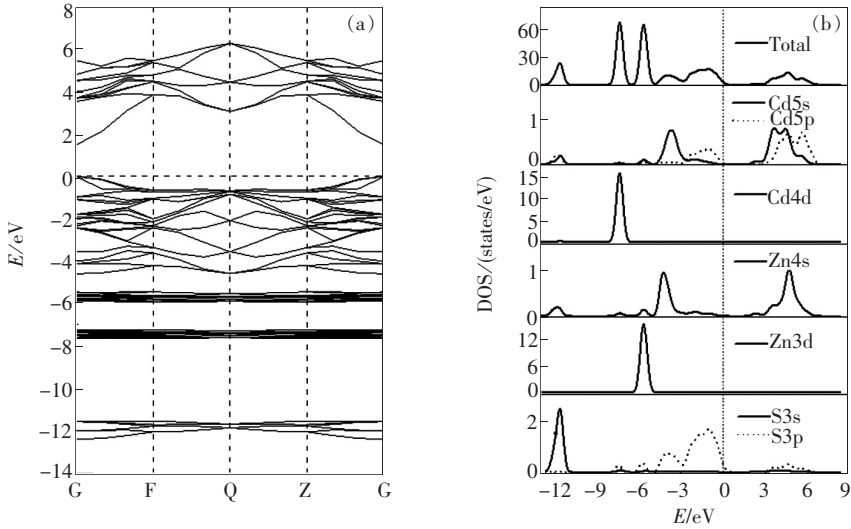


图 4 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ($x=0.5$) 的能带结构(a)和态密度分布图(b)

Fig. 4 (a) Energy band structure and (b) DOS for $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ($x=0.5$). The Fermi energy is set to 0.

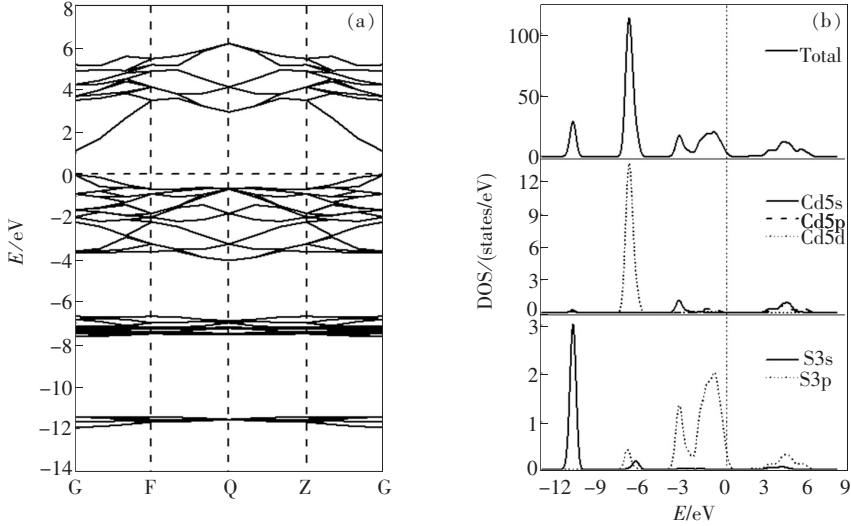


图 5 CdS ($x=1$) 的能带结构(a)和态密度分布图(b)

Fig. 5 (a) Energy band structure and (b) DOS for CdS ($x=1$). The Fermi energy is set to 0.

造成带隙窄化的另一个原因。Sharkey 等^[9]报道, 由于量子尺寸效应, 当粒子半径小于其激子半径时, 带隙随粒径减小呈增大趋势。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 混晶的粒子半径小于 4 nm 时, 可以实现带隙的展宽。对于本文实验条件下获得的粒子, 考虑到其半径均大于 25 nm, 所以可以忽略量子尺寸效应对带隙的影响^[23-24]。

V_s 是硫化物半导体最易形成的缺陷, 我们计算了去掉一个 S 原子所形成的 V_s 缺陷下的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x=0, 0.5, 1$) 的态密度(如图 6 所示)。对比图 3、4、5 可以发现, 在带隙内导带以下 0.5, 0.9, 1.2 eV 处出现新的能级, 并且随 x 值增大逐渐向费米能级移动。我们认为这是由于引入 V_s

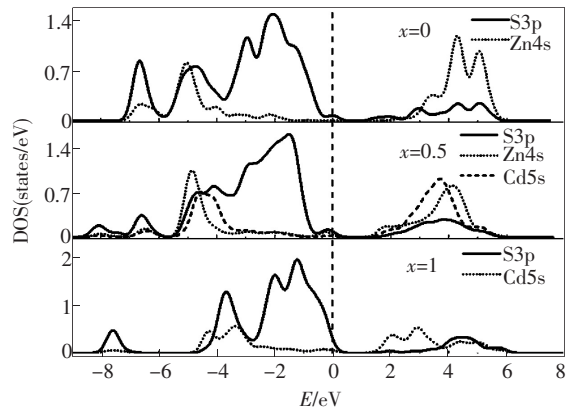


图 6 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x=0, 0.5, 1$) 中的 V_s 的态密度分布图
Fig. 6 DOS of sulfur vacancy in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x=0, 0.5, 1$). The Fermi energy is set to 0.

后,晶格内产生了未成键的两个电子,在带隙中形成施主中心,随着 x 增大,所对应的能级下移。

3.2 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 三元混晶的光学性质

根据半导体光学理论,在线性响应范围内,固体的宏观光学性质可以由复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述^[25-26], $\epsilon_1(\omega)$ 、 $\epsilon_2(\omega)$ 分别是复介电函数的实部和虚部,分别表征介质的绝缘能力和损耗系数。通过电子在占据轨道和非占据轨道之间跃迁的关联态密度可以计算获得介电函数虚部^[27]:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \right) \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn | p | kn' \rangle|^2 \times$$

$$f(kn) [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega), \quad (1)$$

式中 $\hbar\omega$ 是入射电子的能量, p 是动量算符 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $|kn\rangle$ 是波函数, $f(kn)$ 是库仑修正因子。

$\epsilon_1(\omega)$ 由 Kramers-Kronig 关系确定:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

图7是 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 在 $0 \sim 20$ eV 范围内的介电函数的实部和虚部曲线。随着 x 从0增加到1,

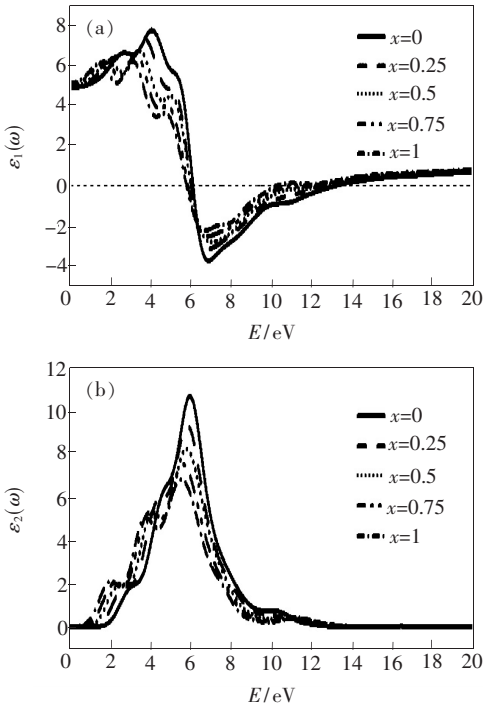


图7 $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的复介电函数 (a) 实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和 (b) 虚部 $\epsilon_2(\omega)$

Fig. 7 The optical spectrum of the dielectric function for $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ternary mixed crystals. (a) $\epsilon_1(\omega)$ and (b) $\epsilon_2(\omega)$ represent the real and imaginary part of dielectric function, respectively.

实部 $\epsilon_1(\omega)$ 曲线(图7(a))中的主要峰值逐渐降低并发生一定红移,意味着 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 中随 Cd 含量增加介电绝缘性减弱,体系受激发光子能量减小。作为表征电磁波在介质中的损耗的虚部函数 $\epsilon_2(\omega)$, 在介质的极化过程中,其峰值位置代表部分极化电流与电场相位相同情况下所引起的能量损耗所对应的电磁波吸收能。图7(b)给出了 ZnS 的 $\epsilon_2(\omega)$ 有3个主要峰值,分别位于 2.95, 4.62, 5.96 eV 处。结合图3,我们认为 2.95 eV 处的峰可能是导带底 Zn4s 态到价带顶 S3p 态之间的带间电子跃迁,而 4.62 eV 和 5.96 eV 则分别对应了价带内的 S3p 态到 Zn3d 态的带内跃迁以及 Zn3d 态与 S3s 态之间的跃迁。随着 x 值的增大, Cd 原子替代 Zn 原子后,带隙变小,由 Zn3d 态和 Cd4d 态共同组成的中价带出现展宽,3个峰都发生红移。

图8(a)给出了由公式(3)计算获得的 $Zn_{1-x}Cd_xS$ 三元混晶的吸收光谱^[27]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

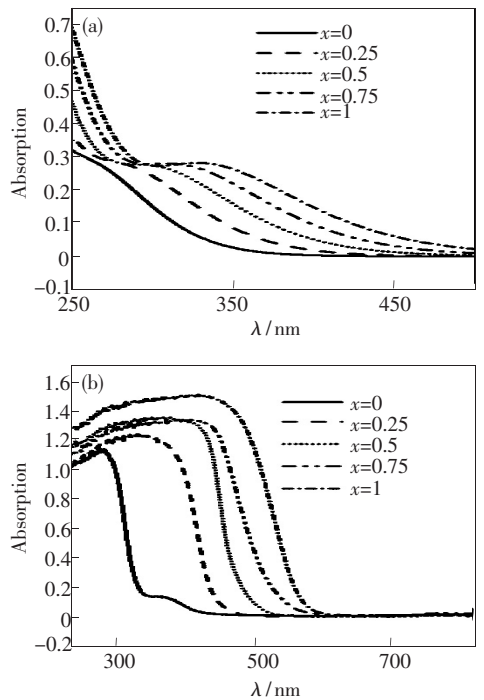


图8 $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的吸收谱。(a) 理论计算结果; (b) 实验结果。

Fig. 8 The absorption coefficient of $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ternary mixed crystals. (a) The theoretical results; (b) the experimental results.

从图中可以看到,随着 x 值增大, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 吸收逐渐红移。图 8(b) 是改变前驱物比例获得的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 样品实际测量的吸收谱图。比较图 8(a) 与 (b) 两图发现,理论与实验曲线随 x 的变化趋势相似,但是吸收截止边的能量位置有差异,这可能来源于理论计算时对晶体场的简化以及样品中实际离子含量与前驱物配比的差异。根据 Urbach 关系式^[28],由图 8(b) 中的带边吸收值和公式(4)可以获得 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 合金的带隙值

$$(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_g), \quad (4)$$

其中, h 为光子能量, α 为对应波长的吸收系数, E_g 为材料的带隙。对于直接带隙半导体, n 值为 2。对不同的 x , 所获得的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 样品的带隙值分别是 3.62, 3.22, 2.93, 2.75, 2.51 eV, 明显高于理论计算的结果。为此, 我们引入剪刀差 (1.54 eV) 对理论计算结果进行修正^[29]。图 9 对比了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶带隙随 x 值变化的理论和实验曲线, 图中方格点是根据实验测得的吸收光谱求出的带隙值, 可以看到与修正后的理论值 (图中点虚线) 非常接近, 理论与实验获得的带隙值随着 x 值的增大均呈线性递减。

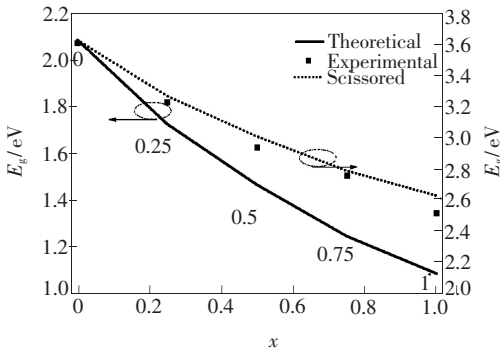


图 9 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 带隙宽度随 x 变化的曲线

Fig. 9 Variation of band gap as a function of x (solid line: the theoretical results, dash line: The scissored theoretical results and squared dot: experimental results).

对样品的荧光光谱测试显示 (图 10), 随着 x 的增大, 样品的发射峰从 ZnS 的 435 nm 红移到 CdS 的 620 nm, 所对应的荧光发射能量低于由吸收谱计算得到的 ZnS、CdS 的带隙值 (分别为 3.62 eV 和 2.17 eV), 可以认为这些发射来源于样品

中的晶格缺陷。根据报道, ZnS 中蓝紫光发射来源于硫空位 (V_s) 到价带的电子跃迁^[30], 而 CdS 体系中 600 nm 附近荧光发射也同样来自其中的 V_s ^[31], 因此可以认为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 发光峰位从 435 nm 到 620 nm 的移动与 V_s 缺陷能级有关。随着 x 的增加, 理论计算结果显示, 带隙内 V_s 能级有所下移, 导致了与 V_s 能级相关的荧光发射产生红移 (图 6)。

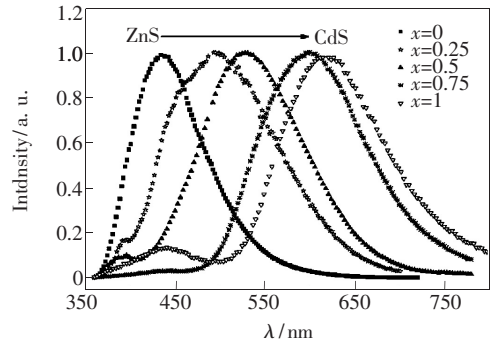


图 10 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的光致发光光谱

Fig. 10 Photoluminescence of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) ternary mixed crystals

4 结 论

采用第一性原理的平面波超软赝势法计算了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶的能带结构、电子态密度和光学性质。计算结果表明, 随着 Cd 含量的增加, 混晶的晶格常数逐渐增大, 禁带宽度逐渐变窄。对不同 x 值下 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 混晶的能带结构和电子态密度的计算分析认为, 是 Cd 的掺入导致了由 S3p 态电子决定的价带顶上升和决定导带的反键 Zn4s 态能级逐渐降低, 从而使带隙从 $x = 0$ 的 2.08 eV 窄化至 $x = 1$ 的 1.08 eV。对 V_s 缺陷的计算结果表明, 引入 V_s 后, 晶格内产生了未成键的两个电子, 在带隙中形成施主中心。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶随 Cd 含量增加的复介电函数变化的计算显示, Cd 离子的进入增大了材料的绝缘性, 降低了电磁波在介质中的损耗, 同时由它们派生的吸收发生红移。化学合成法获得的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 三元混晶的晶体结构和吸收光谱分析显示, 组分变化下的晶格常数和光学带隙的计算结果与理论分析基本一致。同时与 V_s 缺陷相关的荧光发射随 x 值增大逐渐红移, 与理论计算时带隙内 V_s 能级的下移相关。

参 考 文 献:

- [1] Kulkarni S K, Winkler U, Deshmukh N, *et al.* Investigations on chemically capped CdS, ZnS and ZnCdS nanoparticles [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, 169-170(1-2):438-446.
- [2] Hasse M A, Qiu J, de Puydt J M, *et al.* Blue-green laser diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59(11):1272-1274.
- [3] Jeon H, Ding J, Patterson W, *et al.* Blue-green injection laser diodes in (Zn, Cd)Se/ZnSe quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59(27):3619-3621.
- [4] Melnikov A. CdZnTe radiation detectors [J]. *J. Cryst. Growth*, 1999, 197(3):663-665.
- [5] Hannachi L, Bouarissa N. Electronic structure and optical properties of CdSe_xTe_{1-x} mixed crystals [J]. *Superlattices Microstruct.*, 2008, 44(6):794-801.
- [6] Amir F Z, Clark K, Maldonado E, *et al.* Epitaxial growth of CdSe_xTe_{1-x} thin films on Si (100) by molecular beam epitaxy using lattice mismatch graded structures [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(6):1081-1087.
- [7] Zu S, Wang Z, Liu B, *et al.* Synthesis of nano-Cd_xZn_{1-x}S by precipitate-hydrothermal method and its photocatalytic activities [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 476(1-2):689-692.
- [8] Kumar P, Misra A, Kumar D, *et al.* Structural and optical properties of vacuum evaporated Cd_xZn_{1-x}S thin films [J]. *Opt. Mater.*, 2004, 27(2):261-264.
- [9] Sharkey J, Amalorpavam J, Lee C. Interband absorption coefficients of the electronic states calculated for CdZnS nanocrystals grown by sol-gel method [J]. *IEEE J. Quantum Electronics*, 2011, (99):1-1.
- [10] Ichimura M, Furukawa T, Shirai K, *et al.* Raman and photoluminescence characterizations of electrochemically deposited Zn_xCd_{1-x}S layers [J]. *Mater. Lett.*, 1997, 33(1-2):51-55.
- [11] Korozlu N, Colakoglu K, Deligoz E. The effects of concentration on the electronic and optical properties in Cd_xZn_{1-x}S ternary alloys [J]. *J. Phys. Status Solidi B*, 2010, 247(5):1214-1219.
- [12] Segall M D, Lindan P, Probert M, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14(11):2717-2722.
- [13] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(11):7892-7897.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18):3865-3868.
- [15] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(12):5188-5192.
- [16] Poormohammadi-Ahandani Z, Habibi-Yangjeh A. Fast, green and template-free method for preparation of Zn_{1-x}Cd_xS nanoparticles using microwave irradiation and their photocatalytic activities [J]. *Physica E*, 2010, 43(1):216-223.
- [17] Singhal S, Chawla A K, Nagar S, *et al.* Photoluminescence measurements in the phase transition region of Zn_{1-x}Cd_xS films [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2010, 12(4):1415-1421.
- [18] Cullity B D, *Elements of X-ray Diffraction* [M]. 2nd ed. London: Addison Wesley, 1978.
- [19] Zakharov O, Rubio A, Blase X, *et al.* Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 50(15):10780-10787.
- [20] Douglas M, Kroll N. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium [J]. *Ann. Phys.*, 1974, 82(1):89-155.
- [21] Hedin L, Lundqvist B I. Explicit local exchange-correlation potentials [J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1971, 4(14):2064-2082.
- [22] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z, *et al.* LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(3):1660-1665.
- [23] Cao L, Miao Y, Zhang Z, *et al.* Exciton interactions in CdS nanocrystal aggregates in reverse micelle [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123(2):024702-1-6.
- [24] Pokutnii S. Exciton binding energy in semiconductor quantum dots [J]. *Semiconductors*, 2010, 44(4):488-493.
- [25] Shen X C. *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* [M]. Second Edition, Beijing: Science Press, 2003, 76 (in Chinese).

- [26] Qi Y H, Hou Q Y, Su X Y, *et al.* Electronic structure and optical properties of ZnS system doped with different 3d transition metals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(4):515-519 (in Chinese).
- [27] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(13):8828-8834.
- [28] Prabakar S, Dhanam M. CdS thin films from two different chemical baths--structural and optical analysis [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 285(1-2):41-48.
- [29] Li L Y, Wang W H, Liu H, *et al.* First principles calculations of electronic band structure and optical properties of Cr-doped ZnO [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113:8460-8464.
- [30] Sarkar R, Tiwary C S, Kumbhakar P, *et al.* Low-dimensional systems and nanostructures [J]. *Physica E*, 2008, 40(10):3115-3119.
- [31] Robel I, Bunker B, Kamat P. Single-walled carbon nanotube-CdS nanocomposites as light-harvesting assemblies: photoinduced charge-transfer interactions [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(20):2458-2463.

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新能力,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等20余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价40元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/04

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com