

# 铜价态对 ZnS 掺铜电子结构的影响 \*

张志鹏 沈耀文 黄美纯

( 厦门大学物理系 厦门 361005 )

## 摘 要

本文使用 LMTO-ASA 方法计算 ZnS 掺入激活剂铜所形成的铜发光中心的电子结构, 分析了两种不同铜价态的影响. 结果表明: 尽管两种情形下禁带中铜 3d 能级均靠近价带顶, 但掺杂二价铜时发光中心的能级结构符合 Schön-Klasens 模型, 而掺杂一价铜的结果支持 Williams-Prener 模型.

关键词 发光中心, 电子结构, ZnS 掺铜

## 1 引 言

ZnS 是重要的宽带隙 II-VI 族发光材料, 对制造从可见光到紫外波段的理想光电器件有十分诱人的应用前景. 为了改变光谱区以适应不同的用途, 往往在 ZnS 中掺入不同的激活剂与共激活剂, 而其中尤以铜作为激活剂最为常见和最为重要<sup>[1~5]</sup>. 由于 ZnS 的多晶结构和铜替代锌时可以有正一价和正二价, 使得 ZnS 掺铜的发光机制虽经多年研究, 却至今仍未解决<sup>[6]</sup>. 本文采用 Linear Muffin-Tin-Orbital method combining Atomic sphere Approximation (LMTO-ASA 方法) 对 ZnS 掺入一价铜和二价铜进行超原胞模拟计算, 通过确定发光中心在禁带中能级的相对位置, 分析不同铜价态对发光中心电子结构的影响, 为进一步弄清铜中心的发光机制奠定必要的基础.

## 2 LMTO-ASA 超原胞模拟计算的特点

(1) 随着计算技术的发展, 直接利用大型超原胞模拟偏离理想晶体的混晶、掺杂等复杂材料, 从而计算出它们的电子结构及其它性质已经成为可能. LMTO-ASA 方法尽管其计算精度比 Linearized-Augmented-Plane-Wave (LAPW) 方法差一个数量级, 但其计算量仅为 LAPW 方法的百分之一, 故特别适合于大型超原胞模拟计算. 实际上, 对复杂材料, 能够取得即使定性的结果也会有一定的科研价值. 我们曾用此方法计算了  $\text{TiN}_x$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$  等电子结构及基态性质随组分的变化, 取得了与实验一致的结果<sup>[7,8]</sup>. 对反位砷自然缺陷的电子结构计算也与实验事实相符<sup>[9]</sup>. 因而有理由相信, 此法也能适合于对 ZnS 掺铜的模拟计算.

(2) 基于局域密度泛函理论的标准能带计算方法 (如 LAPW 方法) 对物质电子结构与基态性质的计算均取得较好结果. 但对激发态的计算则有明显偏差, 尤其是禁带宽度  $E_g$  通常仅为实验值的 30%~50%, 使得要计算与激发态有关的光学性质必须进行“带隙修正”. 而 LMTO-ASA 方法的另一特点是可以通过在原胞空隙处添加空球, 通过改变晶体中电荷密度分布, 使计算出

\* 国家高技术 863-715-10 资助项目.

收稿日期: 1998-05-05; 修改日期: 1998-06-25

的  $E_g$  值逼近实验值。尽管这种做法通常会使价带变窄,使基态性质的计算受到影响,但对研究带隙态的情形而言,这种近似仍不失为一种较好的近似。

(3) 在进行超原胞模拟计算的过程中,结构设置是否合理至关重要。由于掺杂,超原胞中即使同一种原子也会有不同的电荷密度,应按“不同”原子来处理。但这样做不仅大大增加计算量,还与周期性边界条件相冲突。因此合理的做法是以杂质原子为中心,按缺陷的对称性和间距对同种原子进行必要的分类,至少对中心的最近邻和次近邻原子应如此。这样不仅减少了计算量,使电子结构的计算结果更加合理,而且还可以提供结果可靠程度的判据。例如,计算所得的远离杂质中心的原子的净电荷应与基质中同种原子的净电荷相差不大,才能确保周期性边界条件对杂质中心的影响较小,使计算结果较可靠,否则还需进一步扩大超原胞。

### 3 计算参数设置

在自然界中, ZnS 有闪锌矿和纤锌矿两种结构,但也有介于两者之间的多晶结构。鉴于纤锌矿结构的 ZnS 在商业上的广泛用途,本文选择纤锌矿 ZnS 进行计算。点阵常数是

$$a = 0.382 \text{ nm}, \quad c/a = 1.633. \quad (1)$$

对于掺杂情形,为确保周期性边界条件,必须将原胞尺寸扩大四倍,成为  $\text{Zn}_{16}\text{S}_{16}$  超原胞。同时,为了提高占空比,在超原胞空隙处添加 16 个空球。这样,本文的计算对象是  $\text{Zn}_{16}\text{S}_{16}\square_{16}$  超原胞,共计 48 个原子。本文的阳离子原子球和空球的半径均设置为 0.1175 nm,而阴离子原子球半径则为 0.1834 nm。价态设置是: S 3s3p, Zn 3d4s4p, Cu 3d4s4p。收敛叠代在超原胞不可约布里渊区的 6 个特殊  $\vec{k}$  点进行,总能收敛要求在 5mRy 之内。

## 4 计算结果与分析

### 4.1 ZnS 的电子结构

图 1 给出用 LMTO-ASA 方法计算出的  $\text{Zn}_{16}\text{S}_{16}\square_{16}$  超原胞的总态密度。能量原点取在价带顶。价带中的双峰结构来自锌 3d 态,双峰明显高于其它峰表明锌 3d 态是高度局域的。另由

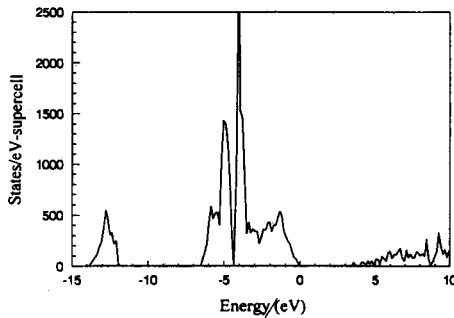


图 1 ZnS 的总态密度

Fig.1 The total density of states for ZnS

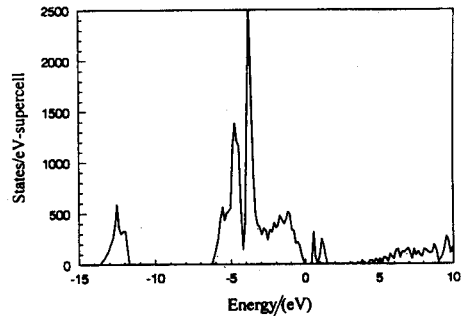


图 2 ZnS 掺杂二价铜的总态密度

Fig.2 The total density of states for ZnS:Cu<sup>2+</sup>

分波态密度的分析得知,硫 3p 态构成价带顶,而导带底主要来自锌 4s 态的贡献。计算所得的禁带宽度为 3.4 eV,接近于实验值 3.6 eV<sup>[10]</sup>。但正如前面所预料的那样,价带宽度明显变窄,尤其是锌 3d 态的双峰位置显著偏向价带顶。

#### 4.2 ZnS 掺杂二价铜的电子结构

在 ZnS 中掺入铜时, 通常认为铜离子直接替代锌离子。由于铜离子与锌离子有近乎相等的 Slater 半径, 因此假定替代后晶格不发生畸变。铜离子替代  $Zn_{16}S_{16}\square_{16}$  超原胞中心的锌离子后, 构成具有  $C_{3v}$  对称性的  $Zn_{15}CuS_{16}\square_{16}$  超原胞。图 2 给出用此超原胞计算出的 ZnS 掺杂二价铜的总态密度。我们看到, 禁带中仅出现铜 3d 态能级, 且靠近价带顶。在晶体场的作用下, 铜 3d 态能级分裂为  $e + t_2$ , 其位置分别在

$$E_e = E_v + 0.54 \text{ eV}, \quad E_{t_2} = E_v + 1.10 \text{ eV}. \quad (2)$$

两能级之差仅 0.56 eV, 比实验观察到的值 (0.85 eV) 小许多<sup>[3,4]</sup>。究其原因可能与超原胞取得过小有关。因为在小的超原胞情形下, 由于周期性边界条件, 铜的密度明显过大, 从而导致晶体场作用被大大削弱。

#### 4.3 ZnS 掺杂一价铜的电子结构

当 ZnS 掺杂一价铜时, 为确保电中性, 除超原胞中心的两个锌必须同时被替换为铜外, 还必须留有一个硫空位 (用  $V_s$  表示), 这时的  $ZnS:Cu_2:V_s$  超原胞具有  $C_{2v}$  对称性。图 3, 图 4 分别给出 ZnS 掺杂一价铜时的总态密度和能带。我们看到, 随着对称性的降低, 能级进一步发生分裂。但铜 3d 态能级仍靠近价带顶, 其位置在

$$E_e = E_v + 1.2 \text{ eV}, \quad E_{t_2} = E_v + 1.70 \text{ eV}. \quad (3)$$

与实验测量结果 (从 1.2 eV 到 1.6 eV) 相吻合<sup>[3]</sup>。另外, 由分波态密度分析得知, 靠近导带底的能级是由硫空位产生的, 而高于价带顶 0.5 eV 的能级  $E_h$  则来自铜 3d 态与硫空位的杂化。值得注意的是,  $E_{t_2}$  与  $E_h$  之差恰好为 1.2 eV。这个结果正好可以用来说明铜的另一红外发射中心<sup>[3]</sup>。

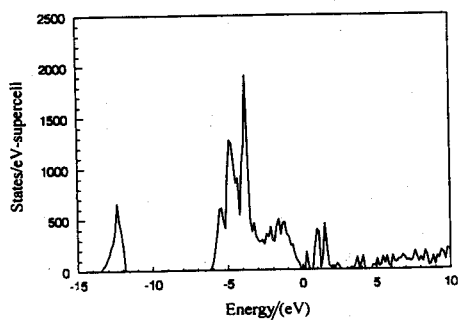


图 3 ZnS 掺杂一价铜的总态密度

Fig.3 The total density of states for ZnS:Cu<sub>2</sub>:V<sub>s</sub>

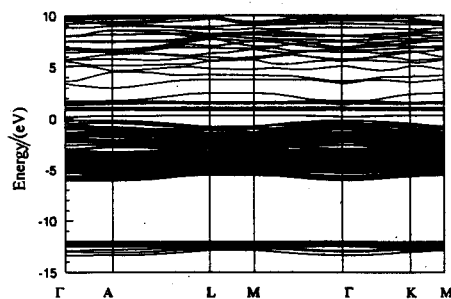


图 4 ZnS 掺杂一价铜的能带

Fig.4 Energy bands for ZnS:Cu<sub>2</sub>:V<sub>s</sub>

## 5 结 论

从图 2、图 3 可以清楚看出, 铜不同价态对 ZnS 掺铜的电子结构有很大影响。首先, 尽管两种价态下铜发光中心在禁带中的能级均靠近价带顶, 但二价铜能级更靠近价带顶。其次, 二价铜发光中心的能级结构符合 Schön-Klasens 模型<sup>[1,2]</sup>, 而一价铜中心的结果则支持 Williams-Prener 模型<sup>[1,2]</sup>。

## 参 考 文 献

- 1 Shionoya S, Koda T, Era K *et al.* Nature of luminescence transitions in ZnS crystals. *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, 19(7): 1157~1167
- 2 Kang C S, Beverley P, Phipps P *et al.* Photoelectronic processes in ZnS single crystals. *Phys. Rev.*, 1967, 156(3): 998~1009
- 3 Godlewski M, Lamb W E, Cavenett B C. ODMR investigations of IR photoluminescence in ZnS:Cu. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, 15: 3925~3942
- 4 Broser I, Maier H, Schulz H J. Fine structure of the infrared absorption and emission spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in ZnS and CdS crystals. *Phys. Rev.*, 1965, 140(6A): A2135~A2138
- 5 Heitz R, Hoffmann A, Thurian P *et al.* The copper centre: a transient shallow acceptor in ZnS and CdS. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1992, 4: 157~168
- 6 Mishra K C, Johnson K H, Schmidt P C *et al.* Bands versus bonds in sulfides: theoretical investigation of the luminescence of copper in zinc sulfide. *Phys. Rev. B*, 1991, 43(17): 14188~14195
- 7 Zhang Z P, Shen Y W, Xu W *et al.* Electronic structure of equilibrium-state  $\text{TiN}_x$  films. *Chin. Phys. Lett.*, 1997, 14(7): 542~545
- 8 沈耀文, 张志鹏, 陈龙海等.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$  电子结构与超导性. *物理学报*, 1996, 45(10): 1737~1743
- 9 Zhang Z P, Wu C X, Shen Y W *et al.* First-principles calculations of the  $\text{As}_{\text{Ga}}$  electronic structures. *Commun. Theor. Phys.*, 1998, 30(4): 503~506
- 10 Zhou L, Callcott T A, Jia J J *et al.* Sulfur  $L_{2,3}$  and Zinc  $M_{2,3}$  soft-X-ray fluorescence spectra in CdS and ZnS. *Phys. Rev. B*, 1997, 55(8): 5051~5061

## Effect of Different Valence-state of Copper on the Electronic Structure of ZnS Doped with Copper

Zhang zhipeng Shen Yaowen Huang Meichun

( Department of Physics, Xiamen University Xiamen 361005 )

### Abstract

The electronic structures of luminescence centers in wurtzite ZnS doped with copper are studied by using first-principles linear muffin-tin-orbital method combining atomic sphere approximation. The effect of monovalent or divalent oxidation state of copper has been considered. Although the levels of Cu 3d-like states appear in the forbidden gap and are located near the top of valence band in both cases, our results for ZnS:Cu<sup>2+</sup> support the Schön-Klasens model while calculations for ZnS:Cu<sub>2</sub>:Vs (where Vs denotes sulfur vacancies) support the Williams-Prener model.

**Key words:** luminescence center, electronic structure, ZnS doped with copper

张志鹏 男, 36岁, 厦门大学物理系教师. 现在厦门大学物理系凝聚态物理专业攻读博士学位. 研究方向为混晶和掺杂发光中心的电子结构计算. 已发表论文 14 篇.