

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.01.018

稀土(Sc、Y、La)掺杂 CdS 光电性质的第一性原理研究

张春红, 张忠政, 邓永荣, 闫万珺, 周士芸

(安顺学院航空电子电气与信息网络工程中心, 安顺 561000)

摘要: 采用第一性原理赝势平面波方法对 CdS 掺杂稀土元素(Sc、Y、La)的光电性质进行了计算与分析. 计算结果表明: Sc、Y、La 掺杂后, CdS 的晶格常数增大, 晶胞体积也相应增大. Sc、Y、La 置换 Cd 导致费米面进入导带中, 禁带宽度有所增大, 导电类型变为 n 型, 说明稀土 Sc、Y、La 是 n 型掺杂剂. 稀土原子 Sc、Y、La 在费米能级处提供了额外的载流电子, 对 CdS 的电子结构起到了改善作用. 稀土原子的引入, 增强了稀土原子与相邻 S 原子的相互作用, 且稀土原子与 S 成键都有很高的共价性. 稀土掺杂后 CdS 的静态介电常数、吸收系数和反射率都明显降低, 表明其导电性和光的透过率增强. 以上结果说明稀土元素的掺入能有效调制 CdS 的光电性质.

关键词: 光电材料; CdS; 掺杂; 第一性原理

中图分类号: O474 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)01-0108-07

First-principles study on photoelectric properties of CdS with doping rare earth(Sc、Y、La)

ZHANG Chun-Hong, ZHANG Zhong-Zheng, DENG Yong-Rong, YAN Wan-Jun, ZHOU Shi-Yun
(Engineering Center of Avionics Electrical and Information Network, Anshun University, Anshun, 561000, China)

Abstract: By using the first-principles pseudo-potential plane-wave method, the photoelectric properties of CdS doped with rare earth (Sc, Y, La) are calculated and analyzed. The calculation results show that: after Sc, Y, La doped, the lattice constants increase, the cell volume also expands. When Sc, Y or La substitutes for Cd, the Fermi energy moves to conduction bands, the band gap widens, the conductivity type is changed into n-type. These indicate that Sc, Y, La is a n-type dopant. The atoms of Sc, Y, La generate a large number of additional carriers near the Fermi energy level in order to improve the electronic structure. Rare earth atoms and the neighboring S atoms form a stronger interreaction and hence a higher covalent banding after incorporation of rare earth. After rare earth doped, the static dielectric constant, absorption coefficient and reflectivity decrease significantly, indicating that the conductivity and transmission increase. These results indicate that rare earth can effectively modulate the photoelectric properties of CdS.

Keywords: Photoelectric materials; CdS; Doping; First principles

收稿日期: 2016-08-26

基金项目: 贵州省教育厅优秀科技创新人才奖励计划项目[黔教合 KY 字(2014)254 号]; 贵州省科学技术厅、安顺市人民政府、安顺学院联合科技基金资助项目[黔科合 J 字 LKA(2012)15 号]; 贵州省教育厅 2011 市州地普通本科高校教育质量提升项目[黔高教发 KY(2011)278 号]; 贵州省高等学校航空电子电气与信息网络工程中心资助课题; 安顺学院 2015 年度科研平台项目(2015PT02)

作者简介: 张春红(1982-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事光电子材料计算方面的研究. E-mail: huimou1982@163.com

1 引言

硫化镉(CdS)属于 II-VI 族宽带隙半导体光电材料, 禁带宽度约为 2.42eV ^[1]. 其在电学、光学和催化等方面具有很多优异的性质, 因而在传感器、发光器件、光学器件和光催化剂等领域潜在的应用前景受到人们的广泛关注.

田蒙奎等人^[2]研究发现, 由于纯净的 CdS 光利用效率较低、易于光腐蚀, 从而限制了 CdS 在光催化材料的应用. 而掺杂会有效影响材料的电子结构并改变其光学性质. 因此针对光电材料 CdS 采取掺杂改性的理论研究具有重要的科学指导意义. 目前, 关于 CdS 掺杂改性的研究已有为数不少的报道. 如 Serpone 等人^[3]通过沉积贵金属、王斌等人^[4]利用反相微乳法与宽禁带半导体 TiO_2 复合、张莉莉等人^[5]将 CdS 嵌入层状化合物 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 层内等方法, 分别对纯净的 CdS 进行了改性研究, 为开发出在可见光响应、高稳定性、高活性的光催化材料方面奠定了基础. 此外, 如党随虎等人^[6]利用第一性原理计算了 Mg、Cu 掺杂 CdS 的电子结构, 研究得出: Mg、Cu 都是 P 型掺杂剂. 李春霞等人^[7]利用第一性原理计算了 Ag、Zn 掺杂对 CdS 电子结构和光学性质的影响, 研究发现: Ag、Zn 掺杂后, CdS 的光学带隙变窄, 改善了材料的电学和光学性能.

由于稀土元素独特的最外层电子结构, 现已被广泛掺杂到半导体光电材料体系中. 如李泓霖等人^[8]在 ZnO 体系中掺杂稀土元素 Er 和 Gd, 研究发现: 掺杂后体系的电导率、吸收率及反射率均增大等. 辛传祯等人^[9]在 ZnS 体系中掺杂稀土 Er, 结果表明: 掺杂后体系的禁带宽度变窄, 且随着 Er^{3+} 浓度的增加, 体系的绝缘性呈下降趋势, 吸收光谱则发生红移等现象. 关于稀土掺杂 CdS 改性的研究只有实验方面的, 如: 田磊^[10]等人采用化学水浴法制备了稀土 La 掺杂的 CdS 薄膜, 分析得出: La 掺杂后, CdS 薄膜的禁带宽度明显减小, 且在短波光和近红外光的透过率增强. 陈海燕等^[11]采用热蒸发法制备了稀土(Ce^{3+} 、 Er^{3+})掺杂的 CdS 纳米带, 并用 SEM、XRD 和 PL 对纳米带的形貌、晶体结构和发光性质进行了表征和分析. 而目前, 关于稀土掺杂 CdS 体系的理论研究至今还未见报道. 因此, 用基于材料结构及性能计算的第一性原理方法^[12-19], 从理论上研究稀土掺杂 CdS 体系的光电性质的机理变化有着重要的

科学指导意义.

鉴于此, 本文以 CdS 作为基体, 选择稀土元素钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)作为掺杂原子, 利用第一性原理赝势平面波方法, 对 Sc、Y、La 掺杂 CdS 的电子结构及光学性质进行研究, 初步揭示稀土元素掺杂改变 CdS 光电性质的物理机制, 为 CdS 材料的实验工作提供理论参考.

2 计算模型与方法

闪锌矿结构的 CdS, 空间群为 F-43m, 群号 216, 晶格常数为 0.58304nm ^[20], 原子坐标: Cd(0, 0, 0)、S(0.25, 0.25, 0.25). 计算时选用 $3 \times 3 \times 3$ 的 CdS 超晶胞, 再用 1 个 RE(Sc、Y、La)原子取代 Cd 原子进行置换掺杂, 即将(0.33333, 0.66667, 0.33333)位置的一个 Cd 原子用一个 RE 原子置换. 计算所选取的掺杂模型如图 1 所示.

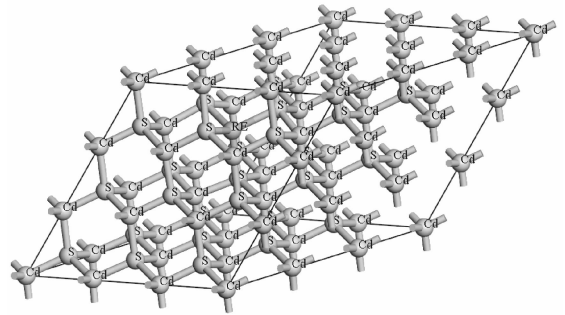


图 1 稀土掺杂 $3 \times 3 \times 3$ 的 CdS 超晶胞

Fig. 1 Rare earth doped the supercell of CdS ($3 \times 3 \times 3$)

本文采用的计算方法是第一性原理赝势平面波方法, 文中对稀土掺杂前后 CdS 光电性质的计算任务由 Castep 软件包^[21]完成. 计算时离子实与电子间的相互作用采用超软赝势(USPP)^[22]来处理, 电子间的交换关联能采用局域密度近似(LDA)的 CA-PZ^[23-24]来处理. 计算时选取的价电子态分别为: S $3s^2 3p^4$ 、Cd $4d^{10} 5s^2$ 、Sc $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ 、Y $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ 、La $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. 在总能量和电荷密度的计算中, 设置平面波截断能为 $E_{\text{cut}} = 370\text{eV}$, Brillouin 积分采用在倒易空间进行的 Monkhorst-Pack 方案^[25], k 设置为 $2 \times 2 \times 2$ 的网格点, 自洽计算收敛于 $2.0 \times 10^{-6}\text{eV/atom}$.

3 计算结果与讨论

3.1 晶体结构

表 1 是用 BFG 算法^[26]优化后得到的稀土掺杂前后 CdS 的物理参数. 由表 1 可以看出: 用一

个稀土原子置换一个 Cd 原子后, CdS 的晶格常数均增大, 晶格体积也随掺杂而增大. 同时, 由表 1 还可以发现, 用一个稀土 Sc、Y、La 原子置换一个

Cd 后, 掺杂后的晶体仍为闪锌矿结构. 因此, 用稀土掺杂基本上不引起 CdS 晶体结构的变化.

表 1 稀土掺杂前后 CdS 的优化物理参数

Tab. 1 The physical parameters for undoped and rare earth doped CdS after geometry optimization

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	Total energy/eV
Undoped CdS(experimental)	1.2368	1.2368	1.2368	1.3378	—
Undoped CdS(calculated)	1.2254	1.2254	1.2254	1.3016	-42260.5817
Sc doped	1.2279	1.2279	1.2279	1.3079	-42253.8264
Y doped	1.2305	1.2305	1.2305	1.3166	-42027.7945
La doped	1.2338	1.2338	1.2338	1.3274	-41814.5789

3.2 电子结构

图 2 是稀土 Sc、Y、La 掺杂前后 CdS 费米面附近的能带结构.

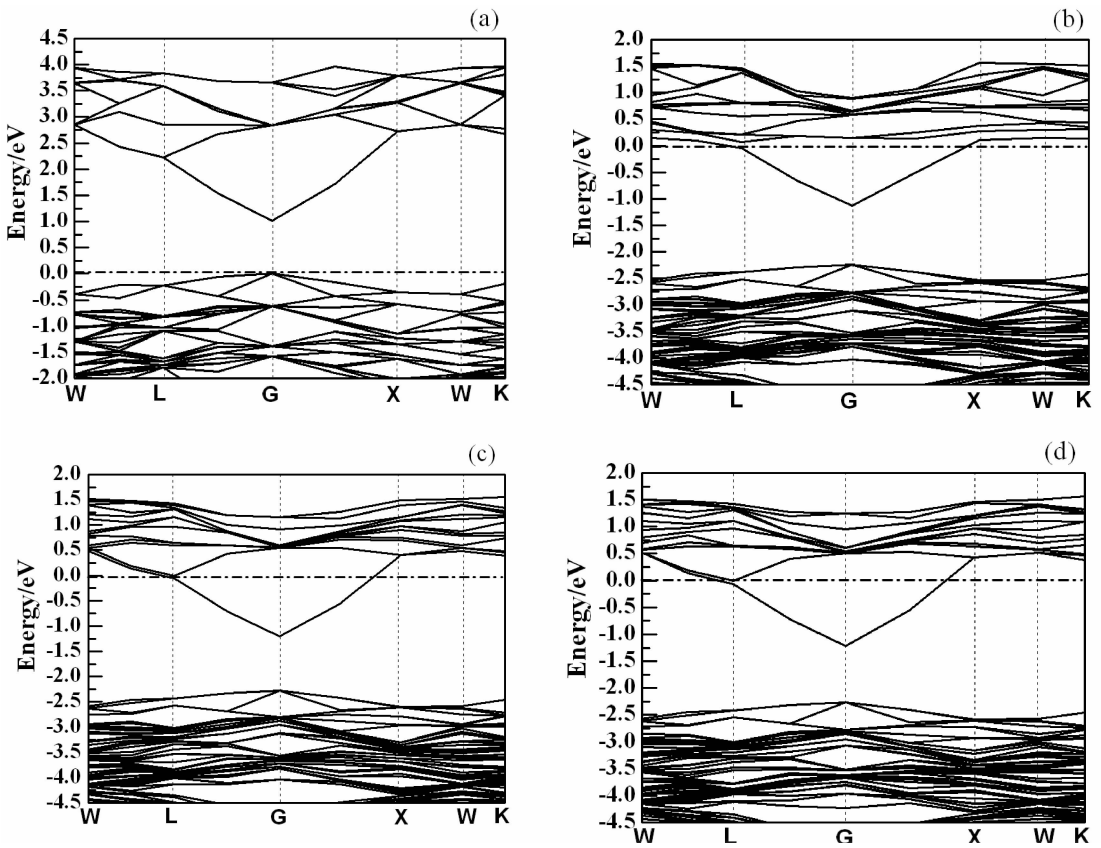


图 2 CdS 费米面附近的能带结构. (a)未掺; (b)掺 Sc; (c)掺 Y; (d)掺 La

Fig. 2 Band structures of CdS near the gap. (a)undoped; (b)Sc doped; (c) Y doped; (d) La doped

由图 2(a)可知: CdS 是直接带隙半导体, 导电类型为 p 型, 禁带宽度为 1.015 eV. 这个结果与 Deligoz 计算的 1.07 eV^[27] 基本符合. 由图 2(b) (c) (d)可知: Sc、Y、La 置换 Cd 导致费米面进入导带中, 导电类型变为 n 型, 说明稀土 Sc、Y、La 是 n 型掺杂剂. 稀土掺杂后, 费米面附近的能带结构变得复杂.

导带数量明显增多, 并且导带、价带均向下移动明显; 禁带宽度有所增大, 但随着掺杂稀土原子半径的增大, 带隙增大的趋势减小. 表 2 列出了掺杂前后 CdS 价带顶和导带底的高对称 k 点的能量特征值, 给出了 Sc、Y、La 掺杂后 CdS 的禁带宽度分别为 1.101 eV、1.070 eV、1.048 eV.

表 2 稀土掺杂前后 CdS 的价带顶和导带底的高对称 k 点的特征能量值

Tab. 2 Eigenvalues (eV) of valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) for undoped and rare earth doped CdS at high symmetry k point

Sample		W	L	G	X	K	Eg/eV
Undoped CdS	VBM	-0.38544	-0.22215	0	-0.35455	-0.19197	1.01522
	CBM	2.84755	2.22461	1.01522	2.72274	2.67353	
Sc doped	VBM	-2.53808	-2.37965	-2.23540	-2.53808	-2.41531	1.10103
	CBM	0.15049	-0.04267	-1.13437	0.11629	0.13812	
Y doped	VBM	-2.58458	-2.42682	-2.27933	-2.59966	-2.46307	1.06956
	CBM	0.48358	-0.05907	-1.20977	0.39750	0.38641	
La doped	VBM	-2.57283	-2.41269	-2.26803	-2.57847	-2.45124	1.04809
	CBM	0.51799	-0.06780	-1.21994	0.42536	0.38322	

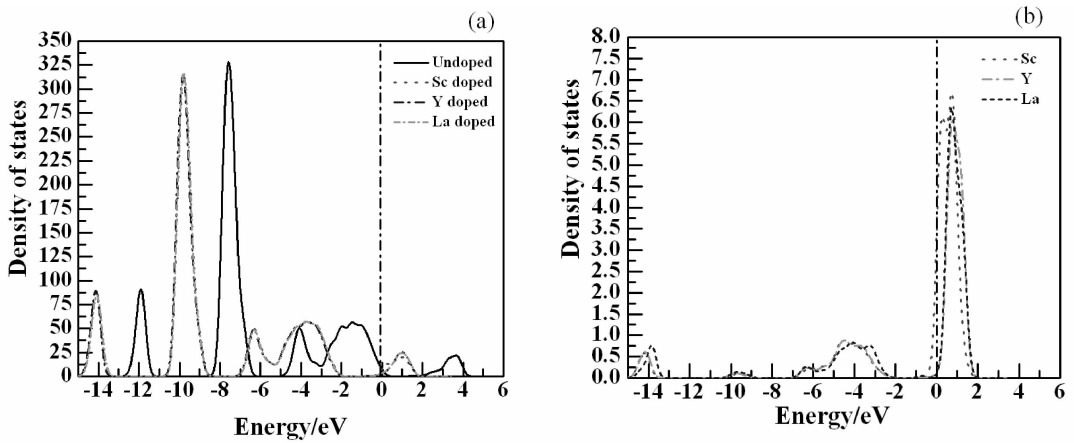


图 3 稀土掺杂 CdS 的电子态密度. (a) CdS; (b) 稀土原子

Fig. 3 Densities of states for undoped and rare earth doped CdS. (a) CdS; (b) rare earth

图 3 是稀土掺杂前后 CdS 的电子态密度. 从图 3(a)可以看出: 稀土掺杂后, CdS 的总电子态密度发生了明显的变化. 总电子态密度整体向低能方向移动近 1.50 eV, 使费米能级进入导带, 这可由图 3(b)解释. 由图 3(b)可以看出: 稀土原子 Sc、Y、La 的电子态密度的分布情况与掺杂后 CdS 的电子态密度分布情况极为相似, 只是峰值

小很多, 但是却起到了决定性的作用, 尤其表现在费米能级处提供了额外的载流电子, 对 CdS 的电子结构起到了改善作用.

3.3 Mulliken 布居分析

表 3 和表 4 列出了与稀土原子 Sc、Y、La 相邻 S 原子的 Mulliken 布居分析和与掺杂稀土原子相邻键的 Mulliken 布居分析.

表 3 与稀土原子相邻原子的 Mulliken 布居分析

Tab. 3 Mulliken population analysis of atom around the rare earth

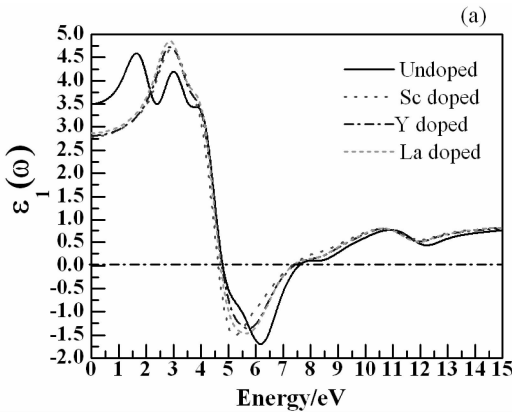
Sample	Atom	s	p	d	Total	Charge/e
Undoped CdS	Cr	0.63	0.89	9.97	11.49	0.51
	S	1.84	4.67	0	6.51	-0.51
Sc doped	Sc	2.47	6.46	1.49	10.43	0.57
	S	1.84	4.67	0	6.51	-0.51
Y doped	Y	2.49	6.37	1.47	10.32	0.68
	S	1.84	4.68	0	6.52	-0.52
La doped	La	1.99	6.17	1.57	9.73	1.27
	S	1.85	4.69	0	6.53	-0.53

表 4 与稀土原子相邻键的 Mulliken 布居分析

Tab. 4 Mulliken population analysis of bonds around the rare earth atom

Sample	Bond	Population	Length/nm
Undoped CdS	Cd—S	0.49	0.2502
Sc doped	Sc—S	0.63	0.2436
Y doped	Y—S	0.61	0.2577
La doped	La—S	0.44	0.2734

由表 3 可以看出: 稀土原子置换 Cd 原子后, Sc、Y、La 原子的电荷分别为 0.57 e、0.68 e、1.27 e 明显大于未掺杂时 Cr 原子的 0.51 e, 而与其相邻 S 原子的电荷量却增大的不大明显. 这是由于稀土原子的引入, 增强了稀土原子与相邻 S 原子的相互作用.



由表 4 可以看出: 置换 Cd 后形成的 Sc—S 键的布居值最大为 0.63, Y—S 键次之的布居值为 0.61, 而 La—S 键的布居值减小到 0.44, 这说明 Sc—S 键、Y—S 键和 La—S 键都有很高的共价性, 且随着 Sc、Y、Cd、La 原子半径的增大, 它们与 S 成键的共价性减弱.

3.4 光学性质

固体的宏观光学响应函数在线性响应范围内可用复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述, 然后通过 Kramers-Kronig 色散关系和直接跃迁几率的定义^[28-29] 推导得到晶体的介电函数及其他光学性质.

3.4.1 复介电函数 图 4 是稀土掺杂前后 CdS 的介电函数的实部和虚部随能量变化的曲线.

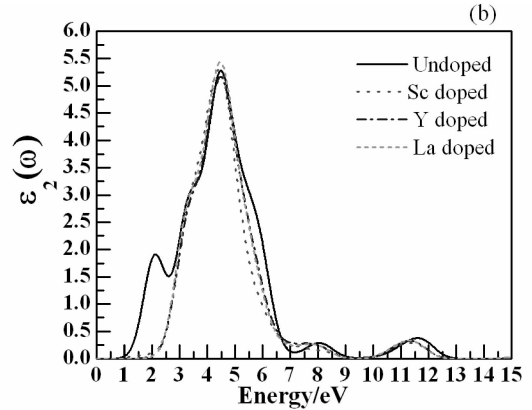


图 4 稀土掺杂 CdS 的介电函数. (a) 实部; (b) 虚部

Fig. 4 The dielectric functions of undoped and rare earth doped CdS. (a) $\epsilon_1(\omega)$; (b) $\epsilon_2(\omega)$

通过图 4(a) 可知: 稀土掺杂后, CdS 的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 明显降低, 由未掺杂时的 3.50 分别降低到 2.79 (Sc)、2.81 (Y)、2.87 (La), 说明 CdS 的绝缘性降低而导电性增强. 通过图 4(b) 可知: 稀土掺杂后, CdS 的介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 在 4.49 eV 处的峰值从大到小依次为: La 掺杂、Y 掺杂和 Sc 掺杂, 并且 Sc 掺杂与未掺杂的 CdS 在此处的 $\epsilon_2(\omega)$ 更为接近.

3.4.2 光学吸收谱与反射谱 图 5 为稀土掺杂前后 CdS 的光学性质谱. 其中, 图 5(a) 为吸收谱, 图 5(b) 为反射谱. 通过图 5(a) 可以看出, 稀土掺杂后, CdS 的光学吸收边向高能方向发生了蓝移现象, 这与前面计算的能带结构的禁带宽度增大的结果相吻合. 稀土掺杂后, 吸收系数的两个主要峰值明显降低, 且向低能方向发生移动, 这是由于稀土元素在费米能级处提供了额外的载流电子, 使处于激发态的价带电子向导带跃迁过程减

少的原因. 通过图 5(b) 可以看出, 稀土掺杂后, CdS 的反射率峰值向低能发生红移现象且明显降低, 这说明稀土原子的掺入使得光的透过率明显增加, 且在 $E=6.54\text{eV}$ 附近光的透过率由大到小依次是: Sc 掺杂、Y 掺杂、La 掺杂.

4 结论

本文利用第一性原理对稀土元素 Sc、Y、La 掺杂 CdS 的几何结构、电子结构、Mulliken 布居分析及光学性质进行了理论计算和分析. 计算结果表明: Sc、Y、La 掺杂后, CdS 的晶格常数增大, 晶胞体积也相应增大, 但晶体结构不变仍为闪锌矿结构. Sc、Y、La 置换 Cd 导致费米面进入导带中, 导电类型变为 n 型, 禁带宽度有所增大. 稀土原子 Sc、Y、La 在费米能级处提供了额外的载流电子, 对 CdS 的电子结构起到了改善作用. 稀土原子的引入, 增强了稀土原子与相邻 S 原子的相互作用,

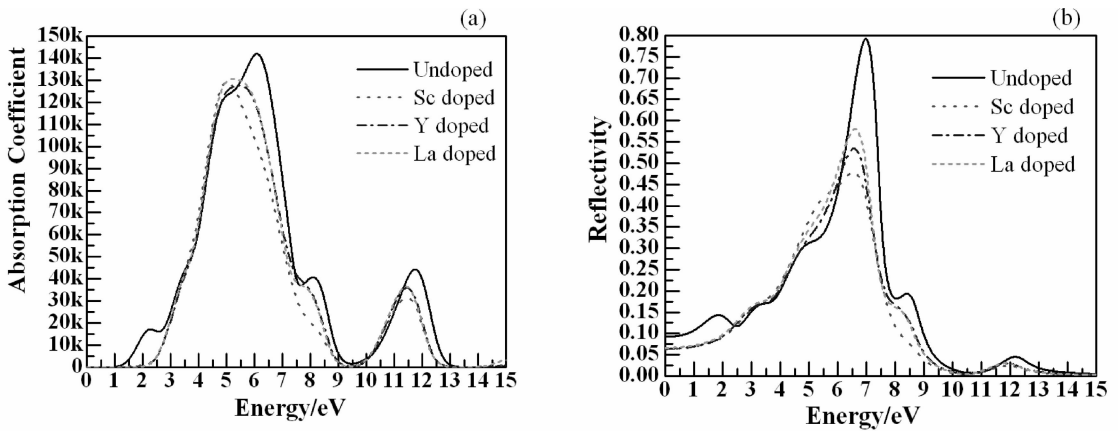


图 5 稀土掺杂 CdS 的光学性质谱。(a) 吸收谱; (b) 反射谱

Fig. 5 The optical properties of undoped and rare earth doped CdS. (a) absorption coefficient; (b) reflectivity

且稀土原子与 S 成键都有很高的共价性。稀土掺杂后 CdS 的静态介电常数、吸收系数和反射率都明显降低。以上结果说明稀土元素的掺入能有效调制 CdS 的光电性质。

参考文献:

- [1] 李江波, 胡文成, 董冬. CdS 掺杂研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 5.
- [2] 田蒙奎, 上官文峰, 欧阳自远, 等. 光解水制氢半导体光催化材料的研究进展[J]. 功能材料, 2005, 36(10): 1489.
- [3] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor[J]. J Phys Chem, 1995, 99(45): 16646.
- [4] 王斌, 高飞, 何斌, 等. CdS/TiO₂ 复合纳米粒子的光学性质[J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 21.
- [5] 张莉莉, 刘冠鹏, 张维光, 等. 层状光催化材料 H₂La₂Ti₃O₁₀/CdS 的制备及其性质研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 168.
- [6] 党随虎, 李春霞, 韩培德. Mg, Cu 掺杂 CdS 电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2009, 58(6): 4137.
- [7] 李春霞, 党随虎. Ag, Zn 掺杂对 CdS 电子结构和光学性质的影响[J]. 物理学报, 2012, 61(1): 17202.
- [8] 李泓霖, 张仲, 吕英波, 等. 第一性原理研究稀土掺杂 ZnO 结构的光电性质[J]. 物理学报, 2013, (4): 264.
- [9] 辛传祯, 李萍, 徐建萍, 等. ZnS: Er 电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 光电子: 激光, 2012, 23(10): 1913.
- [10] 田磊, 李蓉萍, 冯松, 等. La 掺杂对 CdS 薄膜性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(1): 73.
- [11] 陈海燕, 杨晓玲, 罗庇荣, 等. CdS 及其稀土掺杂纳米带的制备与发光性质的研究[J]. 功能材料, 2010, 41: 115.
- [12] 张春红, 闫万珺, 周士芸, 等. C 掺杂 β-FeSi₂ 的电子结构和光学特性研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(4): 683.
- [13] 张春红, 张忠政, 邓永荣, 等. 稀土 (Y, Ce) 掺杂 β-FeSi₂ 光电性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2015, 35(1): 0116001.
- [14] 张春红, 张忠政, 闫万珺, 等. Ac 掺杂 β-FeSi₂ 光电性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2014, 34(11): 1116002.
- [15] 彭敏, 赵凤艳, 刘丽等. PbF₂ 电子和光学性质的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52(3): 603.
- [16] 张春红, 张忠政, 闫万珺, 等. 稀土 Er 掺杂 β-FeSi₂ 光电焊性研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1335.
- [17] 张岩东, 张吉东, 杨坤. ScB₂ 的高压结构和电子性质的密度比函数计算[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 581.
- [18] 陈自然, 徐友辉, 何展荣. 磷石墨烯的结构、光谱及电子性质[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 587.
- [19] 朱旭辉, 张田, 傅敏, 等. Ti_xNb_{1-x} 合金结构及弹性性质的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1318.
- [20] Rodic D, Spasojevic V, Bajorek A, et al. Similarity of structure properties of Hg_{17x}Mn_xS and Cd_{17x}Mn_xS (structure properties of HgMnS and CdMnS)[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 152(s1-2): 159.

- [21] Segall M D, Lindan Philip 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.
- [22] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892.
- [23] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. *Phys Rev Lett*, 1980, 45(7): 566.
- [24] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J]. *Phys Rev B*, 1981, 23(10): 5048.
- [25] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188.
- [26] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave-function optimization [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(24): 9768.
- [27] Deligoz E, Colakoglu K, Ciftci Y. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe[J]. *Physica B*, 2006, 373(1): 124.
- [28] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1992: 76.
- [29] 方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术出版社, 2001: 71.