

CdSe 的电子结构和光学性质研究

崔磊^{1,2} 赖小萍¹ 王帆¹ 顾斌^{*,2}

(¹ 宿迁学院, 宿迁 223800)

(² 南京信息工程大学数理学院, 南京 210044)

关键词: 闪锌矿结构; 态密度; 能带结构; 密度泛函理论

中图分类号: O614.24²; O613.52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1885-04

Electronic Structure and Optical Properties of CdSe

CUI Lei^{1,2} LAI Xiao-Ping¹ WANG Fan¹ GU Bin^{*,2}

(¹ Suqian College, Suqian, Jiangsu 223800)

(² College of Maths and Physics, Nanjing University of Information and Technology, Nanjing 210044)

Abstract: The electronic structure and optical properties of CdSe with blende structure are calculated by means of Plane Wave Pseudo-potential (PWP) and Generalized Gradient Approximation (GGA) method to obtain its density state, energy band structure and optical absorption properties. The electronic structure is discussed in detail and the band structure and optical properties of the CdSe semiconductor are analyzed qualitatively based on both the experimental and theoretical results.

Key words: zinc blended structure; density of state; energy band structure; density function

CdSe 是 II-VI 族半导体材料中一种重要的半导体材料, 它有闪锌矿和纤锌矿两种不同的结构, 带隙较窄, 具有优良的电光特性和广泛的应用前景, 得到了人们的广泛关注^[1-3]。Shan^[4]等人实验上采用金刚石压砧技术研究了纤锌矿结构的 CdSe 基本带隙的压变效应, 并且合理分析了压力影响下的光子跃迁行为。Tolbert^[5]等报道高压下纤锌矿纳米晶体到闪锌矿结构的结构相变, 相变压在 3.6~4.9 GPa。Meulenberg^[6]等还运用共振喇曼光谱研究了 CdSe 半导体量子点的压应力和张应力特性。但有关 CdSe 的晶体参数、态密度、能带结构和光学性质的理论计算研究还鲜见报道, 然而理论模拟计算可为半导体新材料的开发提供理论依据和实验指导。我们曾

采用基于平面波赝势方法(PWP)从头计算方法, 研究了高压下闪锌矿结构 ZnS 的电子结构^[6], 以及高压下 ZnSe 的电子结构和光学性质^[7]得到了满意的结果。因此, 在本文中, 笔者将运用密度泛函理论体系下的平面波赝势(PWP)和广义梯度近似(GGA)方法, 对闪锌矿结构 CdSe 晶体进行研究计算。

1 计算方法和模型

在以前的理论中, 价电子轨道必须和芯电子轨道正交, 因此他们的波函数在核附近出现迅速振荡, 为了解决这个问题, 可以采用平面波(PWP)赝势方法, 首先定义一个截止(cut-off)半径 r_c , 且势函数需要满足以下几点要求: (1) 强制本征值和赝本征

收稿日期: 2009-02-26。收修改稿日期: 2009-08-09。

国家自然科学基金(No.10847147)和宿迁学院科研基金(No.2008KY32)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: eric8222@126.com

第一作者: 崔磊, 男, 28 岁, 讲师; 研究方向: 半导体材料及其性能。

值相等;(2) 在 $r > r_c$ 时候, 本征函数与赝本征函数相等;(3) 在 $r < r_c$ 时候, 所包含的电荷与赝电荷相等, 采用赝势方法可以实现价电子与芯电子的分离, 从而有效的减少计算量。交换-关联能采用广义梯度近似(GGA)^[8]来描述, 为确保计算速度并能满足足够的精度, 本文计算 CdSe 本体时平面波截止能量(Cutoff energy)取 400 eV, K 网格(K-mesh)的大小都为 $4 \times 4 \times 4$, 保证了体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛。原子间的相互作用力的收敛标准是 $0.03 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 能量的收敛标准是 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 。本文计算由 CASTEP^[9]量子力学模块完成, 参与计算的价态电子: Cd 为 $4d^{10}5s^2$, Se 为 $4s^24p^4$ 。

2 结果与讨论

2.1 电子结构

本文基于闪锌矿结构 CdSe 进行计算, 它属于 $F\bar{4}3m(216)$ 空间群, 几何优化得到了其晶格常数为 $a=b=c=0.5769 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。图 1 给出了采用平面波赝势方法计算得到的 CdSe 体态的总态密度, 以及各个原子的分态密度 (图 1 中横坐标零点的选择为费米能级)。由图中可以看出, 价带中最高峰来自 Cd 的 $4d$ 态电子, 且明显比其他峰高, 这表明 Cd 的 $4d$ 态显示出较强的局域性, 与其他价带内

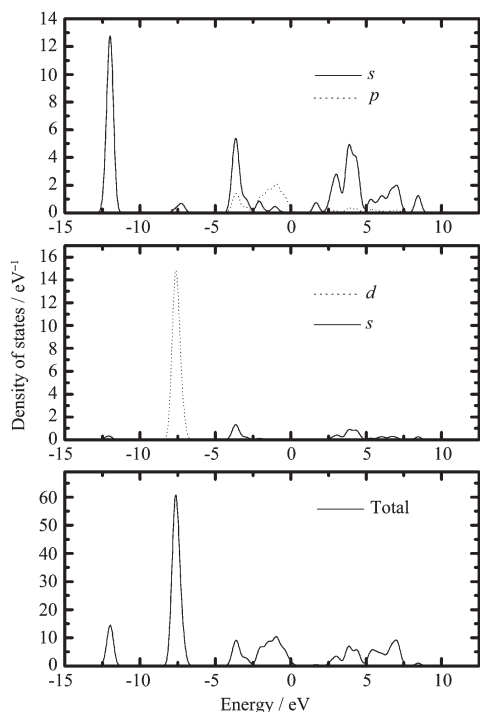


图 1 CdSe 的态密度图

Fig.1 Density of states for CdSe

的能级间无明显相互作用。Se 的 s 电子分布在 $-11.85 \sim -11.05 \text{ eV}$, 宽度约为 0.8 eV 也表现出较强的局域性。通过对比总态密度图与分态密度图可以发现, Se 的 $4p$ 态分布的能量范围比较广并且构成了价带顶态密度的主要来源。另一方面, 导带显示出比较明显的 Cd $5s$ 电子的性质, 因此在 Cd 的 $5s$ 能级和 Se 原子的 $4p$ 能级间存在着较多量的电荷转移, 导致 Se 原子的态密度峰向低能方向偏移。从图 1 中还明显看出, 总态密度的电子状态数明显大于单个原子的态密度电子状态数, 这是因为每个闪锌矿结构 CdSe 晶胞中包含 4 个 Zn 原子和 4 个 Se 原子。为了定量分析态密度, 我们对总体态密度整个价态进行积分, 得到了 CdSe 体系外层电子可填充的能级的电子态数目为 72, 而我们计算选择的超软赝势考虑的价态电子为: Cd 为 $4d^{10}4s^2$, Se 为 $4s^24p^4$, 这样各元素对电子结构的贡献分别为: 12, 6 个外层电子。因此, 对于单个 CdSe 晶胞中可填充电子数也为 72, 恰好将价带能级填满, 而导带底能级无电子填充, 形成典型的半导体结构。

为了进一步了解 CdSe 的电子结构, 图 2 给出了计算得到的 CdSe 的能带结构, 从图中可以发现闪锌矿型 CdSe 具有直接带隙结构, 直接带隙为 0.68 eV , 其中 Γ 点的价带顶和导带底的位置以及能带色散特征与文献^[10]一致。从图 2 中可以看出 CdSe 的导带底主要来自 Cd 的 $5s$ 轨道, 而价带主要有 3 个明显的区域, 上价带主要来自 Se 的 $4p$ 轨道, 中间 $-6.0 \sim -8.0 \text{ eV}$ 的价带的能级变化较为平缓, 这归因于 Cd 的 $4d$ 轨道的满占据, 价带底则主要由 Se 的 $4s$ 电子贡献。价带相对于导带来说, 能级变化相对平缓, 导带底要比价带顶发散, 这导致价带空穴要拥有较大的有效质量, 电子和空穴之间有效质量的巨大差异使得制备 P 型高导电性 CdSe 极为困

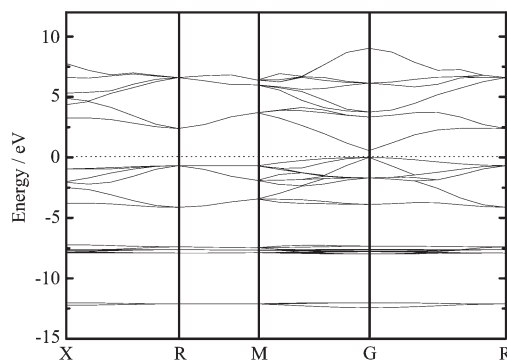


图 2 CdSe 的能带结构

Fig.2 Figure of the energy band for CdSe

难,这一点与 ZnO 的结果^[1]非常类似。上述结果也可以从态密度图中得到验证。

2.2 光学性质

电磁波在介质中传播,当需要考虑吸收的影响时,介电函数要用复数 $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述。其中 $\varepsilon_1(\omega)=n(\omega)^2-k(\omega)^2$, $\varepsilon_2(\omega)=2n(\omega)k(\omega)$ 可以用 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 描述晶体的光学性质,也可以用 n, k 来描述光学性质。利用 Kramers-Krönig 关系,可以推导出晶体的介电函数的虚部、实部、吸收系数、反射系数等,具体推导过程请参阅^[7,12,13],这里只给出与我们计算有关的内容。

$$\varepsilon_1(\omega)=1+\frac{2}{\pi}p\int_0^{\infty}\frac{s\varepsilon_2(s)}{s^2-\omega^2}ds \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega)=-\frac{2\omega}{\pi}p\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon_1(s)}{s^2-\omega^2}ds \quad (2)$$

其中 p 为积分的主值 $p\int_0^{\infty}\equiv\lim_{\delta\rightarrow\infty}(\int_0^{\omega-\delta}+\int_{\omega+\delta}^{\infty})$

$$n(\omega)=\sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}+\varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (3)$$

$$\alpha(\omega)=\frac{2\omega k(\omega)}{c}=\frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c} \quad (4)$$

$$R(\omega)=\left|\frac{1-N}{1+N}\right|^2=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (5)$$

图 3 给出了 CdSe 的介电函数虚部,从图中可以看出,介电函数在 0~10 eV 呈现出明显的 4 个峰。结合 CdSe 的态密度图和能带结构,可以看出峰 1 能量约为 1.65 eV,来自于 Se4p 与 Cd5s 轨道间的跃迁,峰 2 能量约为 3.35 eV,来自于 Cd4d 和 Se4p 轨道间的跃迁,峰 3 能量为 5.28 eV,主要来自于 Cd4d 与 Se4s 轨道间的跃迁,峰 4 能量约为 7.15 eV,主要来自于价带顶的 Se4p 轨道与 Cd4d 轨道间的跃迁。这与 Huang 等^[14]人采用原子轨道线性组合法的计算结果(3 个主峰值分别为 3.6、5.3、7.2 eV)以及实验值^[15,16]都符合得很好。另外,图 4 给出了 CdSe 光学吸收系数随能量的变化关系,可以看出本征吸收区位于紫外区,对应于价带电子吸收光子跃迁至导带,产生电子-空穴对,其吸收系数高达 10^5 cm^{-1} ,其吸收边为 0.68 eV,位置与带隙宽度对应。计算结果与文献^[10]都符合得很好。令人高兴的是,在 2.28 eV 左右存在着吸收峰,这与 Zhu 等^[17]人最近采用皮秒 Z 扫描技术研究 CdSe 量子点尺寸与吸收峰之间的关系,而发现的共振激发光波长 532 nm(2.33 eV)相吻合。图 5 给出了我们前面计算 ZnSe 光学吸收

系数的结果^[7],通过比较图 4、5 可以发现:(1) CdSe 与 ZnSe 的本征吸收区位于紫外区,吸收边较为接近,这是因为它们都是直接带隙半导体,且带隙相近;(2) CdSe 的光学吸收系数要比 ZnSe 偏高,CdSe 在 7.28 eV 处存在 1 个吸收强峰,而 ZnSe 则在 7~10.5 eV 之间存在 2 个相互接近的吸收峰,这主要可以归结为 Se 原子的 p 电子和 Zn 原子的 d 电子

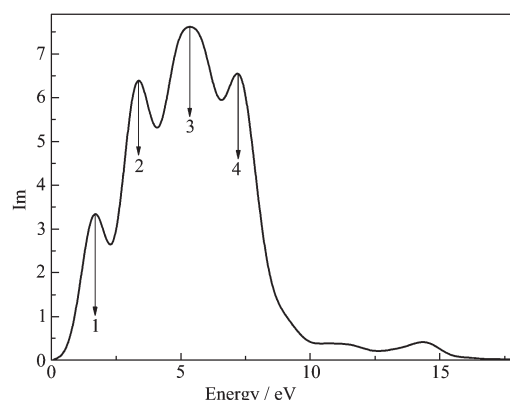


图 3 CdSe 的介电函数虚部

Fig.3 Relation of imaginary part of dielectric function coefficients versus energy of CdSe

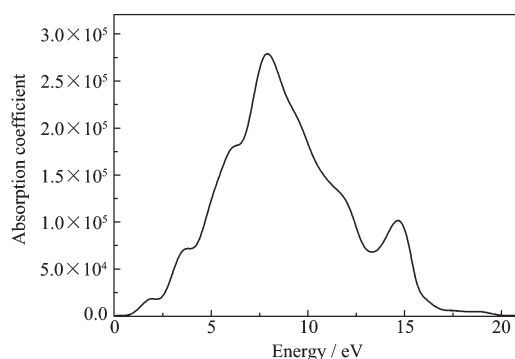


图 4 CdSe 光学吸收系数曲线

Fig.4 Relation of absorption coefficients versus energy of CdSe

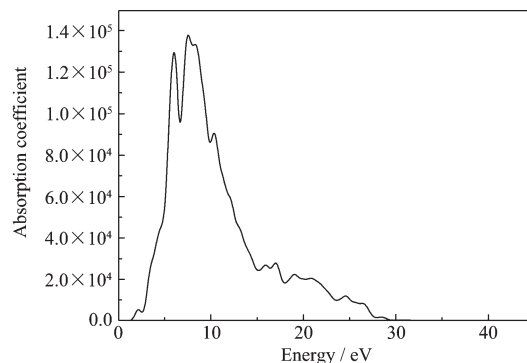


图 5 ZnSe 光学吸收系数曲线^[7]

Fig.5 Relation of absorption coefficients versus energy of ZnSe

分布从 -10 eV 到 0 eV 的时候出现了相互重叠的现象,它们之间出现了比较强的杂化现象;(3) CdSe 的光学吸收能量范围比 ZnSe 稍窄,但光吸收能力要强得多;所以我们认为,常压下 CdSe 的光学吸收性能要比 ZnS 的光学吸收性能优越,可以应用于对光学吸收系数要求较高的半导体器件中。

3 结 论

利用密度泛函理论体系下的平面波赝势方法(PWP)和广义梯度近似(GGA)方法,对闪锌矿结构的半导体 CdSe 的态密度、能带结构、介电函数、光学吸收系数等性质进行了计算研究。计算结果与实验结构符合的很好,然后我们还运用 CdSe 电子结构合理解释了其光学跃迁行为,研究发现常压下 CdSe 的光学吸收性能要比 ZnS 的光学吸收性能优越,可以应用于对光学吸收系数要求较高的半导体器件中。我们的计算结果可能对 CdSe 的实验及材料设计半导体有所帮助。

参考文献:

- [1] Fazio M, Caldas J, Zunger A. *Phys. Rev. B*, **1984**,**30**:3430~3435
- [2] Jonathan R I Lee, Robert W Meulenberg, Khalid M Hanif, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**,**98**:146803~146807
- [3] Robert W M, Geoffrey F S. *Phys. Rev. B*, **2002**,**66**:035317~035323
- [4] Shan W, Walukiewicz W, Ager III J W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**:67~74
- [5] Tolbert S H, Alivisatos A P. *J. Chem. Phys.*, **1995**,**102**:4642~4656
- [6] HU Yong-Jin(胡永金), CUI Lei(崔磊), ZHAO Jiang(赵江), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2007**,**56**:4079~4084
- [7] JI Zheng-Hua(季正华), ZENG Xiang-Hua(曾祥华), HU Yong-Jing(胡永金), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2008**,**57**:3753~3759
- [8] John P P, Mel L. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**,**51**:1884~1887
- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. *J. Phys. Condense Matter.*, **2002**,**14**:2717~2744
- [10] Oleg Z, Angel R, Blasé X, et al. *Phys. Rev. B*, **1994**,**50**:10780~10787
- [11] SHEN Yi-Bin(沈益斌), ZHOU Xun(周勋), XU Ming(徐明), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2007**,**56**(6):3440~3445
- [12] HUANG Kun(黄昆), HAN Ru-Qi(韩汝琦). *Solid-State Physics(固体物理学)*. Beijing: Hep. Press, **1988**.
- [13] SHEN Xu-Chu(沈学础). *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor(半导体光谱和光学性质)*. Beijing: Science Press, **1992**.
- [14] Huang M Z, Ching W J. *Phys. Rev. B*, **1993**,**47**:9449~9463
- [15] Ren S Y, Harrison W A. *Phys. Rev. B*, **1981**,**23**:762~770
- [16] Moss D J, Ghahramani E, Sipe J E, et al. *Phys. Rev. B*, **1986**,**34**:8758~8770
- [17] ZHU Bao-Hua(朱宝华), WANG Fang-Fang(王芳芳), ZHANG Kun(张琨), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2008**,**57**(10):6557~6564