

高压下 ZnS 的电子结构和性质^{*}

胡永金¹⁾ 崔 磊¹⁾ 赵 江¹⁾ 滕王永¹⁾ 曾祥华^{1)†} 谭明秋²⁾

1) 扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

2) 浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2006 年 5 月 31 日收到, 2006 年 11 月 13 日收到修改稿)

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, 计算研究了闪锌矿结构的 ZnS 晶体在不同的外界压强下的电子结构. 通过分析发现, 随着外界压强的增大, 晶格常数和键长在不断缩小, 从 S 原子向 Zn 原子转移的电荷越来越少, Zn—S 键的共价性逐渐增强, Zn 原子和 S 原子的态密度都有不同程度的变化, 而且还有向低能量移动的趋势. 当外界压强达到 24 GPa 时, ZnS 从直接带隙半导体变成间接带隙半导体, 而且随着压强的增大, 间接带隙逐渐变小, 直接带隙逐渐增大.

关键词: 闪锌矿结构, 态密度, 能带结构, 密度泛函理论

PACC: 7115J, 7120H, 6250

1. 引 言

ZnS 是 II-VI 族半导体材料中一种重要的半导体材料^[1-3], 它有闪锌矿和纤锌矿两种不同的结构, 有着非常宽的带隙, 具有优良的光电特性和广泛的应用前景, 已经越来越得到人们的关注. Ves^[4]和 Zhou^[5]等人研究了 ZnS 的结构特性, 光学性质, 电子结构, 董国义等人用微波吸收法进行了掺杂研究^[6], 他们都得到了比较满意的结果. ZnS 高压下的特性已经得到了大家的高度关注, Chang 和 Barsch^[7]用超声波穿透的实验方法测量出了状态方程, 文献 [8] 中用 Hartree-Fock 方法计算出了晶体的参数随着压强的变化情况. 但是高压下 ZnS 的态密度和能带结构的变化情况还很少被人关注, 也没有见到高压 Zn 原子和 S 原子之间的电荷分布及其转移方面的报道.

本文采用基于密度泛函理论下的从头计算平面波赝势(PWP)方法对比较稳定的闪锌矿(ZnS)晶胞在高压下进行了几何优化, 得到了不同压强下的晶格参数和键长等几何参量, 还得到了电荷转移, Zn 原子和 S 原子的态密度分布, 能带结构情况. 这些结果对于理解高压下 ZnS 这一半导体材料的物性是很有帮助的, 甚至对实验上材料的改性都有借鉴作用.

2. 计算方法和模型

多原子体系中应用 Born-Oppenheimer 近似能量的泛函形式为

$$E(\rho) = \sum_i \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i + \rho(r_1) \left[\epsilon_{xc}[\rho(r_1)] + \frac{V_c(r_1)}{2} - V_N \right] \rho(r_1) + V_{MN}, \quad (1)$$

对(1)式变分求极小值, 可导出多原子体系的 Kohn-Sham 方程

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} - V_N + V_c + \mu_{xc}(\rho) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r), \quad (2)$$

式中 $\mu_{xc}(\rho)$ 是交换相关能 E_{xc} 的微分. 在(2)式计算中, $\mu_{xc}(\rho)$ 可采用局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)自洽计算. 具体来说, LDA^[9]是利用均匀电子气的电荷密度泛函 $\rho(r)$ 来得到非均匀电子气的交换相关泛函

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr, \quad (3)$$

但是 GGA 是在交换相关能中加入与电荷密度梯度或高阶梯度有关的项, 它实际上是在完全局域的 LDA 交换相关能中引入电子交换与关联的非局域的

^{*} 江苏省高校自然科学基金项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn

贡献,其表达式用 Perdew 等人^[10,11]提出的广义梯度近似修正

$$E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow). \quad (4)$$

在晶体势场中,采用周期性边界条件后,电子轨道波函数满足 Bloch 定理,用平面波展开为

$$\phi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} C_i^{\mathbf{g}}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5)$$

式中 \mathbf{g} 是原胞的倒格矢, \mathbf{k} 是第一布里渊区内的波矢, $C_i^{\mathbf{g}}$ 是单电子轨道波函数的 Fourier 系数.

本文的计算是基于平面波 PWP 从头计算方法,对闪锌矿结构的 ZnS 在外界压强下(从 0 GPa 到 100 GPa)进行了几何优化计算,交换-关联能用 GGA^[12]来描述,为确保计算速度并能满足足够的精度,本文计算 ZnS 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 0.005 eV/nm,能量的收敛标准是 2.0×10^{-5} eV/atom. 参与计算的价态电子 S 为 $3s^2 3p^4$, Zn 为 $3d^{10} 4s^2$.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构优化

闪锌矿结构 ZnS 类似于金刚石结构,每个晶胞中包含四个 Zn 原子和四个 S 原子,其空间群为 $F-43M(216)$,在体对角线的 $1/4$ 处为 S 原子,八个角和六个面心为 Zn 原子.在没有外界压强的情况下,几何优化后的 Zn—S 键键长为 0.2375 nm,比实验上给出的键长稍小.图 1 给出了晶格参数随着压强变化的关系图,从图中可以看出,随着压强的增大,晶格参数是逐渐减小的,这和实验的结果^[13]符合得很好.这很容易理解,在外界压强的作用下,晶格参数因晶体处于压缩状态而变短.图 2 给出了每个 ZnS 的总能量随着压强变化的关系图.可以看出,从 0 GPa 到 10 GPa,总能量变化不是很明显,但是还是会看出有增加的趋势,从 20 GPa 到 100 GPa 总能量几乎是随着压强线性增长的.这可以解释为几何优化后,晶体结构中的各原子都达到了最稳定的平衡状态,总能量最低,随着压强的增大,晶体势能逐渐增大,从而总能量也是增加的.

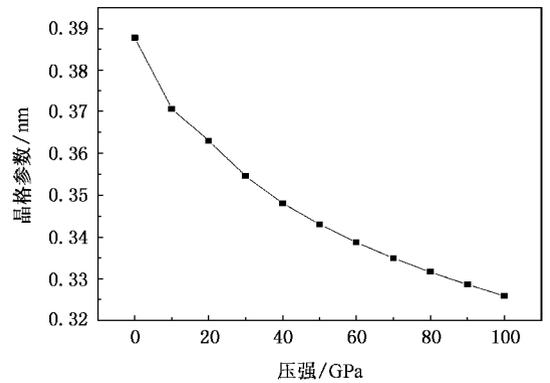


图 1 ZnS 在不同压强下的晶格参数图

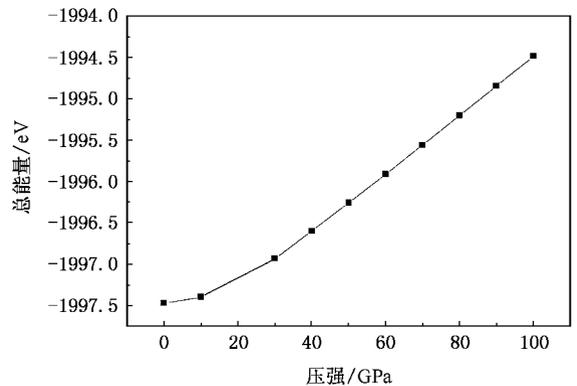


图 2 ZnS 在不同压强下的总能量图

3.2. 电子结构

图 3 和图 4 分别给出了 ZnS 晶体中的 S 原子和 Zn 原子在外界压强 0 GPa, 10 GPa, 30 GPa, 50 GPa, 70 GPa, 100 GPa 时态密度的分布情况.我们为了方便观察和处理,没有把从 0 GPa 到 100 GPa 中的每一种情况表示出来,就选择了其中的某些典型情况,但还是能够很好地给出原子在不同的外界压强下的电子结构变化.我们发现,当压缩 ZnS 晶体时,无论是 S 原子的 s 电子和 p 电子,还是 Zn 原子的 d 电子态密度峰都有向低能量移动的趋势.先看 S 原子的 s 电子,随着压强的增大,态密度峰越低,移动的幅度越大,能量的分布范围越宽.压强为 0 GPa 时, s 电子态密度在 -11.65 eV 时出现峰值,主要分布在 -13.46 eV 到 -10.50 eV 能量范围内.当压强增加到 100 GPa 时,态密度峰值移到了 -14.93 eV,能量分布区域更广,从 -18.23 eV 一直到 -13.69 eV.从 p 电子的态密度分布情况看,当不给晶体施加压强时,刚好出现三个清晰的峰,从低能量向高能量的方

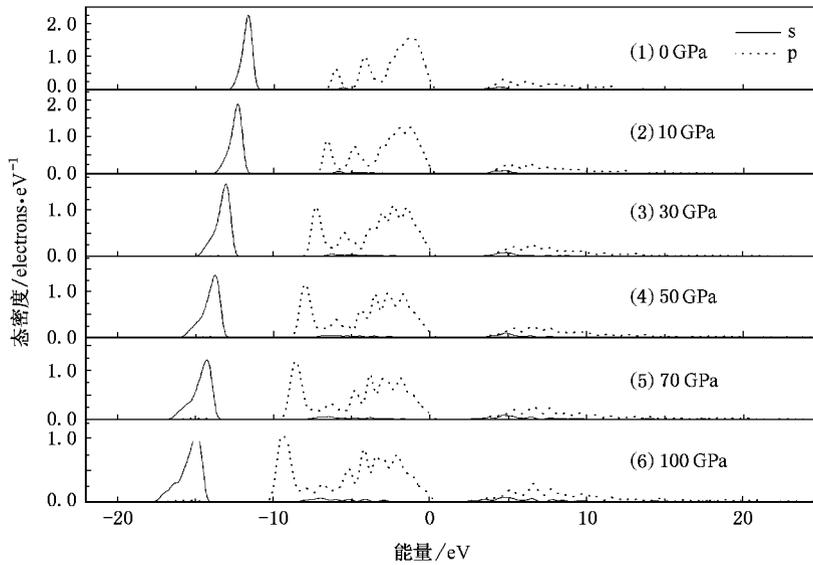


图3 S原子的s电子和p电子在外界压强0 GPa,10 GPa,30 GPa,50 GPa,70 GPa,100 GPa时的态密度图

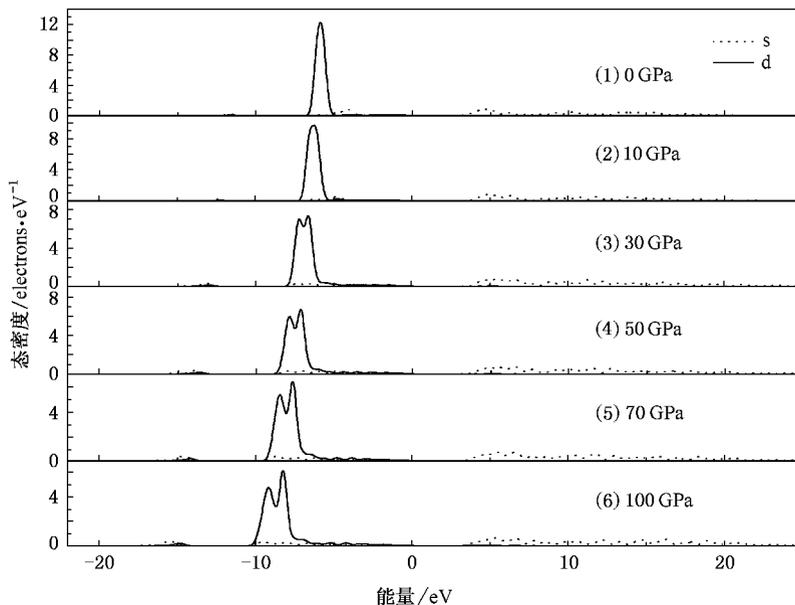


图4 Zn原子的s电子和d电子在外界压强0 GPa,10 GPa,30 GPa,50 GPa,70 GPa,100 GPa时的态密度图

向看上去,峰值依次增加.有趣的是,当压强逐渐增大时,左边的峰逐渐上升,中间和右边的峰下降,而且演化出越来越多的峰,看不出图中哪个峰更突出一些,表现出非常强的离域性.能量大于0 eV的区域,也分布着少量的p电子,受压强的影响并不大.因为Zn是过渡元素,它的物理性质主要由d电子决定,所以我们主要关注它的d电子态密度分布

情况.压强为0 GPa时,d电子态密度在-5.86 eV出现一个很尖的峰;当压强增加到30 GPa时,一个峰变成了两个峰,而且随着压强的增加,出现了左边的峰下降,右边的峰上升的现象,但总体来说两者态密度峰值都是降低的.从整体上来看,S原子的p电子和Zn原子的d电子分布从-10 eV到0 eV时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,这就是 ZnS 能够稳定存在的部分原因.外界压强所引起的态密度分布的改变可以理解为,压强带了更多的价键重叠和轨道杂化现象.

图 5 图 6 和图 7 分别给出了外界压强 0 GPa, 24 GPa, 100 GPa 时几种典型情况下 ZnS 沿布里渊区高对称点方向的能带结构图.当没有施加外界压强时, ZnS 是一种典型的直接半导体,在高对称点 Γ 处,直接带隙宽度为 2.14 eV,因为局域密度近似和广义梯度近似计算基态能带时带隙都会偏小^[12,14],这个结果确实比实验值要小 1 eV 左右^[15],但是不影响能量在布里渊区内的色散关系.当压强增加到 24 GPa 时,从 Γ 处电子竖直方向跃迁产生的直接带隙为 3.05 eV,非竖直方向跃迁产生的间接带隙为 3.05 eV,此时直接带隙和间接带隙相等,直接带隙半导体变成了间接带隙半导体,当压强增加到 100 GPa 时,如图 7,从 Γ 处电子竖直方向跃迁产生的直接带隙为 4.52 eV,非竖直方向跃迁产生的间接带隙为 2.07 eV,此时的间接带隙半导体的特征更明显.为了更好地表达带隙随着压强的变化,我们给出了它们之间的关系变化图 8.从图中可以看出,直接带隙随着压强的增大而增大,间接带隙随着压强的增大而减小,两者完全是两种不同的变化趋势,当外界压强为 24 GPa 时,两者相等,说明 24 GPa 是 ZnS 从直接间接半导体转化为间接带隙半导体的临界点.很遗憾,目前还没有发现有人做高压下 ZnS 的带隙测量实验,我们的计算结果可以对实验起一点的借鉴作用,又有待实验上的检验.

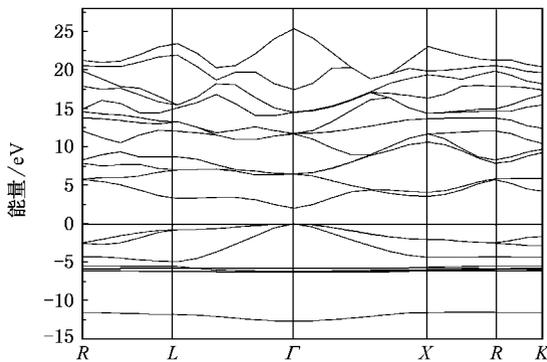


图 5 外界压强为 0 GPa 时的能带结构图

表 1 给出了 Zn—S 键键长,转移电荷和聚居数分析情况.随着压强的增大,Zn—S 键长逐渐减小,从没有外界压强时的 0.2375 nm 减小到 100 GPa 时的 0.1995 nm,这个变化是很明显的.我们知道 S 比 Zn 的电负性强很多,在形成化合物的过程中,电子

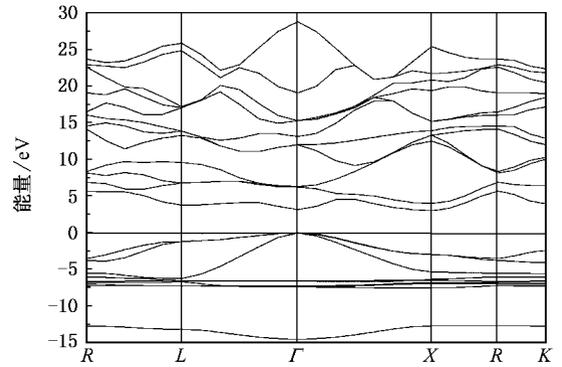


图 6 外界压强为 24 GPa 时的能带结构图

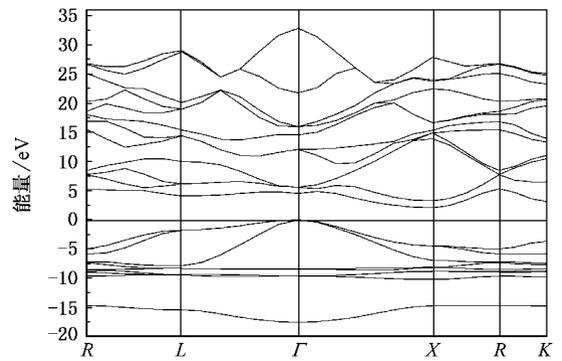


图 7 外界压强为 100 GPa 时的能带结构图

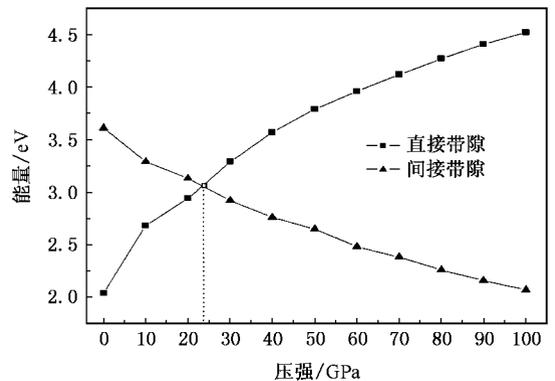


图 8 直接带隙和间接带隙随压强变化关系图

从 S 向 Zn 转移.可以看出,压强越大,转移的电荷越少,原子间的得失电子能力减弱,有利于向共价键转化.我们也可以通过沿键方向聚居数来判断键的离子性或共价性的强弱,重叠布居值增加,则共价性越强,这一点和电荷转移的分析是一致的.

我们进行的是 ZnS 在高压下的理论计算,如果压力过高,对内层电子的排布造成很大的影响.这里采用的是赝势来描述电子间的相互作用,内层电

子是不能受影响的,另外一点就是考虑到客观实际条件的可能,压强不能够无限度地增加下去,我们就作了在外界压强从 0 GPa 到 100 GPa 的计算. 我们的计算结果可能对高压下 ZnS 的实验有所帮助,这也是适应高压物理学和地球物理学的需要.

表 1 Zn—S 键键长 转移电荷和聚居数分析

压强/GPa	键长/nm	转移电荷/e	聚居数分析
0	0.2375	0.49	1.81
10	0.2270	0.46	1.92
20	0.2224	0.45	1.96
30	0.2172	0.45	2.01
40	0.2132	0.41	2.06
50	0.2100	0.39	2.09
60	0.2074	0.38	2.11
70	0.2051	0.36	2.14
80	0.2030	0.35	2.16
90	0.2012	0.34	2.17
100	0.1995	0.32	2.19

4. 结 论

本文利用密度泛函理论体系下的 PWP 和 GGA 方法,对闪锌矿结构的半导体 ZnS 在从 0 GPa 到 100 GPa 高压下的态密度和能带结构进行了计算. 计算结果表明,随着外界压强的增大,晶格常数和键长在不断变小,从 S 原子向 Zn 原子转移的电荷越来越少,Zn—S 共价性越来越强,Zn 原子和 S 原子的态密度峰都有不同程度的变化,而且还有向低能量移动的趋势. 24 GPa 是 ZnS 从直接带隙半导体变成间接带隙半导体的临界点,而且随着压强的增大,间接带隙逐渐变小,直接带隙逐渐增大,这个有待实验上的检验. 这些理论计算结果,有待实验的检验并为以后实验工作提供了很好的参考,为 ZnS 在高压下的应用,探索新的极端条件的物理特性提供了一些理论依据.

- [1] Bevilacqua G, Martinell L, Vogel E E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155338
- [2] Fazzio M, Caldas J, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3430
- [3] Biernacki S W, Roussos G, Schulz H J 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 5615
- [4] Ves S, Schwarz U, Christensen N E, Syassen K, Cardona M 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9113
- [5] Zhou Y, Campbell A J, Heinz D L 1991 *J. Phys. Chem. Solids* **52** 821
- [6] Dong G Y, Li X W, Wei Z R, Yang S P, Han L, Fu G S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 745 (in Chinese) [董国义、李晓伟、韦志仁、杨少

鹏、韩理、傅广生 2003 物理学报 **52** 745]

- [7] Chang E, Barsch G R 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 1534
- [8] Jaffe J E, Pandey R, Seel M J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 6299
- [9] Ceperley D M, Alder B 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [10] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [11] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [12] Perdew J P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [13] Desgreniers S, Beaulieu L, Lepage L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8726
- [14] Stampfl C 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [15] Zhou L, Callcott T A, Jia J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 5051

Electronic structure and property of ZnS under high pressure^{*}

Hu Yong-Jin¹⁾ Cui Lei¹⁾ Zhao Jiang¹⁾ Teng Yu-Yong¹⁾ Zeng Xiang-Hua¹⁾ Tan Ming-Qiu²⁾

¹ *College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China*

² *Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*

(Received 31 May 2006; revised manuscript received 13 November 2006)

Abstract

We have calculated the electronic structure of zinc blende structure ZnS under different high pressures by means of plane wave pseudo-potential method (PWP) with generalized gradient approximation (GGA) in this paper. We have found that the lattice constants and bond length decrease with pressure increasing. The charge transfer from S atoms to Zn atoms becomes less, and the covalence nature of Zn-S bond becomes stronger. Secondly, the peak of density of states of Zn atoms and S atoms change to some degree. Furthermore, it has a shifting tendency towards lower energy. On the other hand, ZnS turns from direct band gap to indirect band gap semiconductor when ambient pressure reaches 24 GPa. The indirect band gap narrows and the direct band gap widens with pressure increasing.

Keywords : zinc blende structure, density of states, energy band structure, density function theory

PACC : 7115J, 7120H, 6250

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China.