

高压下 MgS 的弹性性质、电子结构和光学性质的第一性原理研究

陈中钧†

(电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

(2011 年 12 月 30 日收到; 2012 年 3 月 3 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论 (density functional theory) 基础上的第一性原理赝势平面波方法, 计算研究了 MgS 晶体 $B2$ 构型在不同压强下的几何结构、弹性性质、电子结构和光学性质. 计算结果表明, 在高压作用下, 该结构的导带能级有向高能级移动的趋势, 而价带能级有向低能级移动的趋势. 同时, 对照态密度分布图及高压下能级的移动情况, 分析了 MgS $B2$ 构型在高压作用下的光学性质, 发现高压作用下, 吸收光谱发生了明显的蓝移.

关键词: MgS, 第一性原理赝势平面波方法, 电子结构, 高压

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Dg, 71.20.-b, 91.60.Mk

1 引言

常压下 MgS 晶体是一种宽禁带半导体, 可以用来制作高功率级和高温下使用的设备, 也可以作为蓝绿光、蓝光、紫外线等多种发光器件, 近几年来引起了众多学者广泛的关注^[1-24]. 但该化合物在高压下会发生结构的相变, 因此, 研究 MgS 晶体在高压下的各种性质在物理和材料应用等方面都具有重要的价值.

常压下 MgS 晶体通常有四种构型, 即 NaCl 构型 ($B1$ 构型, $Fm\bar{3}m$ 空间群)、CsCl 构型 ($B2$ 构型, $Pm\bar{3}m$ 空间群)、闪锌矿构型 ($B3$ 构型, $F\bar{4}3m$ 空间群) 和铅锌矿构型 ($B4$ 构型, $P63mc$ 空间群). 在高压作用下, 已经发现, $B1$ 构型、 $B3$ 构型和 $B4$ 构型均会转变为 $B2$ 构型^[11,12,24], 但是到目前为止, 还未见高压下 $B2$ 构型相关性质的系统研究报告. 本文采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 基础上的从头算赝势平面波方法, 全面研究了 MgS $B2$ 构型在高压下的弹性性质、电子性质和光学性质, 研究了高压下吸收光谱随压强

的变化. 这一研究将为 MgS 相变机理、高压下光谱的实验研究以及高压下紫外器件的制作提供理论依据及参考.

2 计算模型和方法

在计算选用的模型中, $B2$ 构型的晶胞中分别含有 1 个 Mg 原子和 S 原子 (如图 1 所示). 本工作采用基于密度泛函理论的从头算平面波赝势方法, 此方法已成为研究晶体及其表面的一种可靠的理论计算方法^[25-27]. 交换-相关能采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PW91 泛函来描述^[28], 电子波函数通过平面波基组展开, 为尽量减少平面波基矢个数, 采用超软赝势 (USPP)^[29] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势. 为确保计算速度和足够的精度, 平面波动能截断值选为 600 eV, 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[30] 方案选择 k 空间网格点, 布里渊区 k 矢量取为 $12 \times 12 \times 12$, 保证了体系能量和构型在准完备基上的收敛. 原子间的相互作用收敛标准为 0.1 eV/nm, 能量的收敛标准为 5 μ eV/atom.

† E-mail: zhongjunchen1@126.com

能量计算均在倒易空间中进行,为了得到精确的计算结果,对晶胞结构进行了优化,在此基础上计算电子性质、弹性性质和光学特性.弹性常数通过对晶体各晶向施加微小作用力,产生相应应变,从而求得.

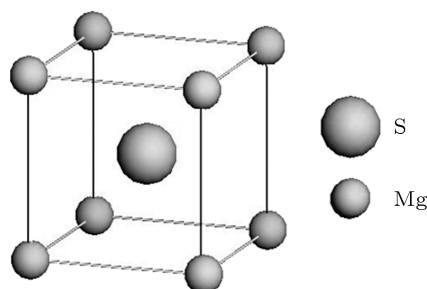


图1 MgS B2 构型结构示意图

表1 MgS B2 结构在高压下的晶格常数、体弹模量、电荷转移量、键长和键布居数

压强/GPa	0	5	10	15	20	25	30
晶格常数/nm	0.3278	0.3210	0.3157	0.3112	0.3074	0.3041	0.3011
体弹模量/GPa	70.27	142.33	237.43	356.38	500.06	669.40	865.30
电荷转移量/ $ e $	0.85	0.88	0.90	0.91	0.92	0.93	0.94
键长/nm	0.2839	0.2780	0.2734	0.2695	0.2662	0.2634	0.2608
键布居	0.32	0.10	-0.09	-0.28	-0.47	-0.65	-0.82

图2为B2构型的压强-体积 $V(P)$ 关系曲线,从图中可以清楚地看出,随着压强的增大,晶格常数逐渐减小,由此导致体积相应减小,呈现出微弱的非线性变化,说明此压强下MgS B2构型材料的抗压能力较强,适合在高压下工作;图3描述了该材料体弹模量随压强的变化情况,明显看出压强使体弹模量逐渐增强,变化趋势较体积变化明显,说明高压下B2构型材料具有更高的硬度和熔点.

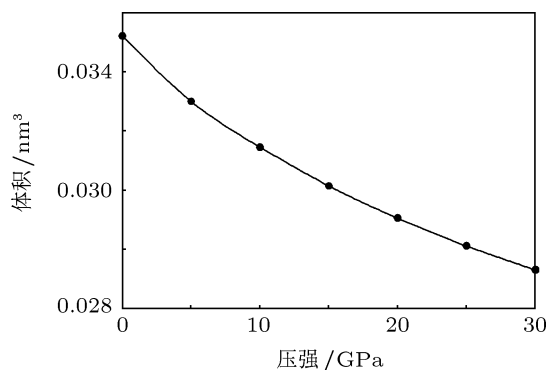


图2 MgS 的体积随压强变化关系图

3 结果和讨论

3.1 几何结构和弹性性质

此前我们已经对常压下MgS的B1, B2, B3和B4的晶体结构进行了优化,计算值在大部分情况下相对HF, LDA, TBLMTO等其他方法能给出更好的计算结果^[24].本文采用了先前优化好的B2构型(压强为零时)的最佳晶体结构参数(见表1).为了理解加压后MgS B2构型晶体的电荷转移情况,我们计算了Mulliken电荷转移.从表1中容易发现,Mulliken电荷随着压强的增大而增大,说明压强促使电子发生了进一步的转移.同时可以看到键布居值在逐渐减小,说明共价性逐渐在减弱,共价键向离子键转变;当压强增加到10 GPa以上时,布居值变成小于零且越来越小,说明反键态逐渐被填充,结构越来越不稳定.

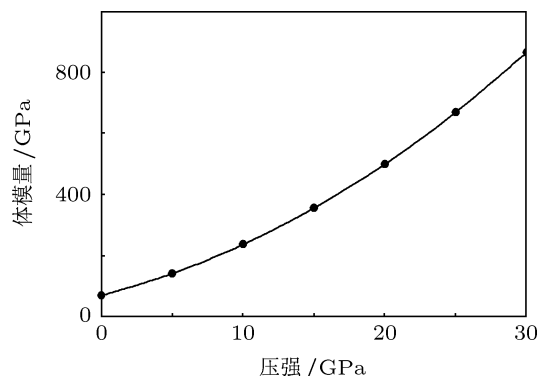


图3 MgS 的体弹模量随压强变化关系图

从我们计算来看,MgS的B2构型为立方晶体,因此有3个独立的弹性常数,从图4中可以清楚地看出3个弹性常数在压强作用下的变化情况,即弹性常数均随着压强的增大而增大, C_{11} 的增大趋势要比 C_{12} 稍大一些.但 C_{44} 有相反的趋势,随着压强的增大而减小,而且会由负值变为正值.

众所周知,立方晶体的广义稳定性标准为

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0.$$

由图 4 可以看出, $B2$ 构型无论在高压还是低压作用下,均满足 $C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0$ 这两个条件,当压强较低(低于 30 GPa)时不能满足 $C_{44} > 0$,也暗示 MgS 晶体的 $B2$ 构型在低压下是非稳定构型.当压强达到 30 GPa 以上时,满足 $C_{44} > 0$ 的稳定条件,说明高压下 $B2$ 构型是稳定结构.由于 MgS 晶体在常压和低压下 $B1$ 构型是稳定构型,也说明在到达一定压强下 MgS 晶体会发生 $B1$ 到 $B2$ 构型的转变,与理论研究结论是一致的 [11,12,24-31]. $B1$ 构型是 MgS 的低压相,而 $B2$ 构型是高压相.

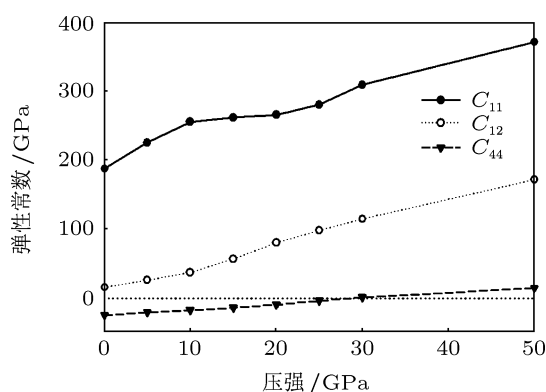


图 4 MgS $B2$ 构型的弹性常数随压强的变化关系图

3.2 电子结构

对于 $B2$ 构型,我们选择比较 5 GPa 和 50 GPa 下的态密度分布和能带分布,如图 5 和图 6 所示,可以明显看出,压强从 5 GPa 增加到 50 GPa 时,整个态密度分布发生了明显的改变.

当压强为 5 GPa 时,处在能量最低位置的价带 (-10—-15 eV) 主要来自 S 3s 轨道电子贡献,能带相对比较狭窄,显示出 s 电子具有较强的定域性,与其他价带内的能级间没有明显的相互作用;对于处在费米能级下方约 5.0 eV 范围内的上价带,主要是 S 3p 轨道电子贡献.而位于费米能级上方的导带部分则以 Mg 2p 成分为主.

当压强为 50 GPa 时,明显可以看出,整个态密度分布增宽,峰高度有所下降,价带内电子向低能级移动,同时,S 的 s 电子和 p 电子态密度能量间隙随压强增大而减小,暗示 S 原子的 s 和 p 轨道电子

之间相互作用有所加强;在费米能级以上,随压强增大,态密度峰明显向高能级移动.

外界压强引起态密度分布的改变可以理解为,压强带来了更多的电荷转移,价键缩短,离子间相互作用增强,使得态密度峰分布增宽,峰高度明显减弱,价带电子向低能级转移,带内电子间相互作用增强,导带电子向高能级移动.

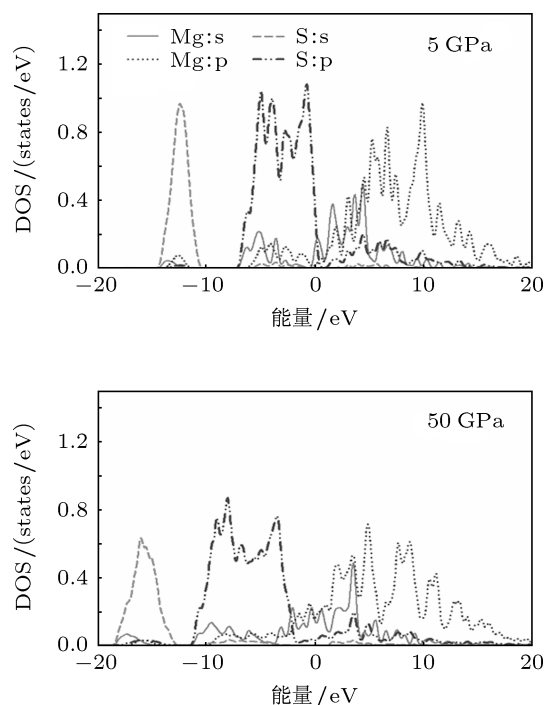


图 5 MgS 晶体在不同压强下的分波态密度(费米能级位于能量为 0 eV 处)

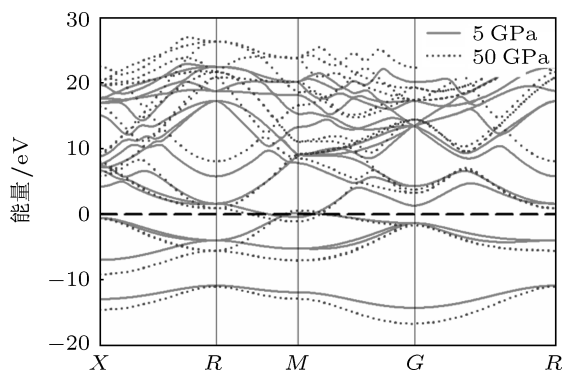


图 6 MgS $B2$ 构型在高压下的能带结构图

3.3 吸收光谱

一般来说,固体宏观光学响应函数可以由光的复介电常量 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$,或复折射率 $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ 来描述,其

中 $\varepsilon_1 = n^2 - K^2$, $\varepsilon_2 = 2nK$, 利用直接跃迁概率的定义和 Kramers-Kronig 色散关系, 可以推导出晶体的介电函数虚部、实部、反射系数、吸收系数以及光电导等等 [32]. 下面, 仅讨论其吸收系数随压强的变化. 其中吸收系数的计算公式为 $\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$, 式中: ω 为角频率. 吸收系数的计算公式反应了能级之间电子跃迁所产生光谱的发光机理, 我们计算吸收光谱时采用的压强分别为 10, 20 和 30 GPa. MgS 的吸收光谱性质是由其晶体结构决定的, B2

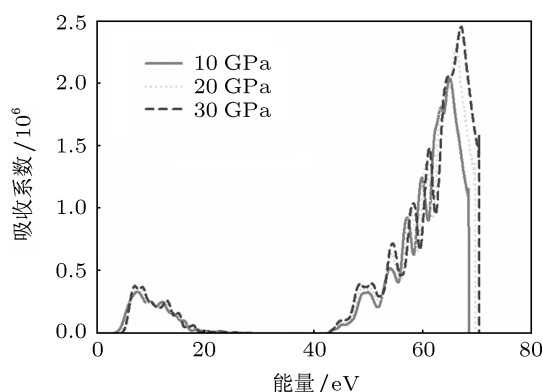


图 7 MgS B2 构型在不同压强下的吸收光谱

构型 MgS 的晶体结构是各向同性, 所以, B2 构型 MgS 的吸收光谱也是各向同性的. 图 6 给出的是多晶 MgS B2 构型的吸收光谱.

由图 7 可以看出, 高压下 MgS 的吸收光谱主要集中在紫外波段, 且随压强的增大表现出蓝移特征, 这是由于高压的作用使导带能级向高能移动而价带能级向低能方向移动, 致使电子跃迁时要吸收更多的能量才能完成, 所以吸收谱都有向高能方向移动 (蓝移) 的趋势. 随着压强的增大, 吸收峰均有增强的趋势. MgS 的这种特征可用于高压下紫外光器件的研制.

4 结论

采用基于 DFT 基础上的第一性原理赝势平面波方法, 计算研究了 MgS B2 构型在不同压强下的几何结构、弹性性质、电子结构和光学性质的变化情况. 高压下 B2 构型是稳定结构, 具有较高的硬度和熔点. 在高压作用下, 导带能级有向高能级移动的趋势, 价带能级都有向低能级移动的趋势. 吸收谱在高压的作用下具有蓝移的趋势.

- [1] Kalpana G, Palanivel B, Thomas R M, Rajagopalan M 1996 *Physica B* **222** 223
- [2] Lichanot A, Dargelos A, Larrie C, Orlando R 1994 *Solid State Commun.* **90** 189
- [3] Rached D, Benkhetou N, Soudini B, Abbar B, Sekkal N, Driz M 2003 *Phys. Stat. Sol.(b)* **240** 565
- [4] Sun-Ghil Lee, Chang k J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1918
- [5] Drief F, Tadjer A, Mesri D, Aourag H 2004 *Catalysis Today* **89** 343
- [6] Wyckoff R W G 1963 *Crystal Structure* (New York: Wiley)
- [7] Wolverson D, Bird D M, Bradford C, Prior K A, Cavenett B C 2001 *Phys. Rev. B* **64** 113203
- [8] Bradford C, O' Donnell C B, Urbaszek B, Morhain C, Balocchi A, Prior K A, Caven B C 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195309
- [9] Rabah A M, Abbar B, Al-Douri Y, Bouhafs B, Sahaoui B 2003 *Material Science and Engineering B* **100** 163
- [10] Okuyama H, Nakano K, Miyajima T, Akimoto K 1991 *J. Appl. Phys.* **30** L1620
- [11] Shirley E, Andrew C, Randall L, George H W 1996 *J. Phys: Condens. Matter* **8** 8251
- [12] Prafulla J, Umesh K S, Sankar P S 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 599
- [13] Pandey R, Sutjianto A 1994 *Solid State Commun.* **91** 269
- [14] Froyen S, Wei S H, Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **38** 10124
- [15] Mittendorf H 1965 *Z. Phys.* **183** 113
- [16] Stepanyuk V S, Katsnelson A A, Farberovich O V, SzSz A, Mikhailin V V 1992 *Phys. Stat. Sol. (b)* **174** 289
- [17] Pandey R, Lepak P, Jaffe J E 1992 *Phys. Rev. B* **46** 4976
- [18] Cardona M, Harbcke G 1965 *Phys. Rev. A* **137** 1467
- [19] De Boer P K, De Groot R A 1998 *J. Phys: Condens. Matter* **10** 10241
- [20] Pandey R, Jaffe J E, Kunz A B 1991 *Phys. Rev. B* **43** 9228
- [21] Ching W Y, Gan F, Huang M Z 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1596
- [22] Suzuki H, Nashiki H, Hoshiyama M, Suemune I 1997 *Nonlinear Opt.* **18** 227
- [23] Kravtsova A N, Stekhin I E, Soldatov A V 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134109
- [24] Chen Z J, Xiao H Y, Zu X T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5301 (in Chinese) [陈中钧, 肖海燕, 祖小涛 2005 物理学报 **54** 5301]
- [25] Yang C, Xue W D, Li Y R, Wan T B, Liu X Z, Zhang Y, Huang W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2268 (in Chinese) [杨春, 李言荣, 薛卫东, 陶佰万, 刘兴钊, 张鹰, 黄玮 2003 物理学报 **52** 2268]
- [26] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 868 (in Chinese) [张勇, 唐超群, 戴君 2005 物理学报 **54** 868]
- [27] Chen L J, Hou Z F, Zhu Z Z, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2229 (in Chinese) [陈丽娟, 侯柱锋, 朱梓忠, 杨勇 2003 物理学报 **52** 2229]
- [28] Peiris S M, Campbell A J, Heinz D L 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 413
- [29] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

[30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

[31] Van Camp P E, Van Doren V E, Martins J L 1995 *Phys. Status Solidi B* **190** 193

[32] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p76 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质 (北京: 科学出版社) 第 76 页]

First principles study of the elastic, electronic and optical properties of MgS under pressure

Chen Zhong-Jun[†]

(*Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 30 December 2011; revised manuscript received 3 March 2012)

Abstract

The structural, elastic, electronic and optical properties of MgS *B2* crystal under high pressure are studied by accurate first-principles plane wave pseudo-potential method which is based on the density functional theory. Our results show that the conduction band of the structure has a shift tendency toward higher energy, and the valence band has a shift tendency toward lower energy under high pressure. We analyze the optical properties associated with the partial density of states and the shift of energy level under high pressure. At the same time, the absorption spectrum of the MgS *B2* crystal has an evident blue shift.

Keywords: MgS, first principles pseudopotential method, electronic structure, transition pressure

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Dg, 71.20.-b, 91.60.Mk

[†] E-mail: zhongjunchen1@126.com