

ZnSe 相变、电子结构的第一性原理计算^{*}

季正华¹⁾ 曾祥华^{1)†} 岑洁萍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)

(2009 年 5 月 8 日收到; 2009 年 6 月 8 日收到修改稿)

基于第一性原理平面波赝势 (PWP) 和广义梯度近似 (GGA) 方法, 对闪锌矿结构 (ZB) 和岩盐结构 (RS) 的 ZnSe 在 0—20 GPa 高压下的几何结构、态密度、能带结构进行了计算研究, 分析了闪锌矿结构 ZnSe 和岩盐结构 ZnSe 的几何结构. 在此基础上, 研究了 ZnSe 的结构相变、弹性常数、成键情况以及相变压强下电子结构的变化机理. 结果发现: 通过焓相等原理得到的 ZB 相到 RS 相的相变压强为 15.3 GPa, 而由弹性常数判据得到的相变压强为 11.52 GPa, 但在 9.5 GPa 左右并没有发现简单立方相的出现; 在结构相变过程中, sp^3 轨道杂化现象并未消除, Zn 原子的 4s 电子在 RS 相 ZnSe 的导电性中起主要贡献.

关键词: ZnSe, 相变, 电子结构, 密度泛函理论

PACC: 7115J, 7125, 9160H

1. 引言

近几十年来, 对晶体结构高压相变的研究一直是一个重要的研究领域^[1]. 尤其是近年来高压实验水平的提高, 特别是金刚石压砧技术 (DAC) 的广泛应用^[2], 使人们对高压结构相变机理有了进一步的认识. ZnSe 是 II-VI 族一种重要的半导体材料, 高压下闪锌矿结构 ZnSe 结构的稳定性及相变问题已经引起了人们的广泛关注^[3]. 自从 Piermarini 和 Block^[4] 在 1975 年发现了 ZnSe 的相变以来, ZnSe 的结构相变已经成为近十年实验和理论研究的焦点之一. 实验上, 在 1996 年, Karzel 等^[5] 用 X 射线衍射实验发现从闪锌矿结构到岩盐结构 (也称氯化钠结构) 的相变为 13.5 GPa; 而在 1997 年, Lin 等^[6] 通过拉曼散射光谱发现 ZnSe 的相变为 14.4 GPa; 理论上, Valeri 等^[7] 通过原子轨道梯度近似方法预言了 ZnSe 闪锌矿结构 (ZB) 到岩盐结构 (RS) 的结构相变压强为 16.9 GPa, 而最近 Hamdi 等^[8] 运用 NLCC (non-linear exchange-correlation core corrections) 方法计算发现 ZnSe 在 0—20 GPa 压力范围内, 首先在 9.5 GPa 由闪锌矿结构 (ZB) 到简单立方 (SC) 结构的相变, 而 ZB 相到 RS 相的相变压强为 11.5 GPa.

尽管 ZnSe 在技术方面已得到广泛的应用, 其高压下的性质已得到了大量的研究, 但是 ZnSe 在高压条件下的一些基本问题还未解决, 例如, 其几何结构、电子结构及成键的机理, 尤其是对高压下 ZnSe 相变过程中成键情况、弹性常数与电子结构变化尚未见报道. 因此, 本文将采用平面波赝势 (PWP) 方法研究 ZnSe 闪锌矿结构高压下的结构相变, 同时还研究相变过程中的成键情况、弹性常数与电子结构变化机理.

2. 计算方法和模型

本文基于平面波 (PWP) 从头计算方法, 对闪锌矿结构和岩盐结构的 ZnSe 在外界压强下 (0—20 GPa) 进行了几何优化和性质计算. 交换-关联能用广义梯度近似 (GGA)^[9] 来描述. 为确保计算速度并能满足足够的精度, 本文对闪锌矿结构与岩盐结构的 ZnSe 计算时平面波截止能量 (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底水平上的收敛. 原子间的相互作用力的收敛标准是 0.03 eV/nm, 能量的收敛标准是每原子 1.0×10^{-5} eV. SCF 收敛标准是每原子 2.0×10^{-6} eV. 本文计算由

^{*} 江苏省高技术研究计划 (批准号: BG2007026) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn

CASTEP^[10]量子力学模块完成,参与计算的价态电子如下:Zn为3d¹⁰4s²,Se为4s²4p⁴.

3. 结果与讨论

3.1. ZnSe 从闪锌矿结构到岩盐结构的相变

对闪锌矿(ZB)和岩盐(RS)两种结构的ZnSe在0—20 GPa压力下分别进行了几何优化计算:计算发现在无外界压强情况下,ZnSe(ZB)结构晶格参数 $a=b=c=5.6484\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,ZnSe(RS)结构晶格参数 $a=b=c=5.3060\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.为了得到ZnSe从闪锌矿结构到岩盐结构的相变压强,可以通过焓相等原理得到即 $H=E+PV$,如果两种结构的焓相等,相应的压强也相等,则ZnSe将发生结构相变.如图1所示,从图中可知ZnSe从闪锌矿结构到岩盐结构的相变压强值为15.3 GPa,我们计算的结果与实验值13—19 GPa^[5,6]以及一些理论值^[7,8]相一致,但2006年Hamdi等^[8]计算却发现在9.5 GPa ZnSe由闪锌矿结构(ZB)相向简单立方结构(SC)转变.事实上,不同方法都存在着误差.因此,我们认为不能仅依据焓最低原理来判断这些相变结构的热力学稳定性.

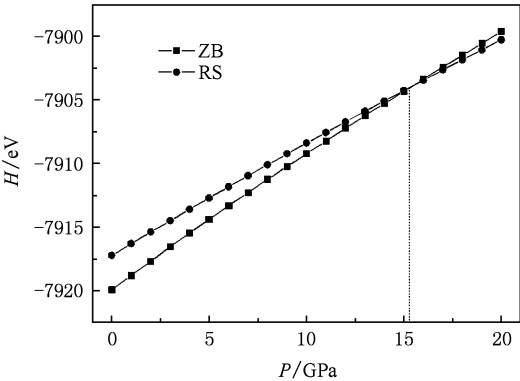


图1 闪锌矿结构 ZnSe 和岩盐结构 ZnSe 的焓随压强的变化

固体材料的弹性性能能反映出材料很多重要的物理信息,比如原子间的相互作用、平衡状态、声子谱等.如果已知晶体的弹性常数,就能够计算出其他弹性性能^[11].对于面心立方晶体来说,弹性常数 C_{ij} 和体弹性模量 B 的关系可以表示如下^[12]:

$$C_{11} + 2C_{12} = 3B - P.$$

同样,对于立方晶体而言,其高压下的力学稳定性可以通过下列条件^[12]来判断:

$$\tilde{C}_{44} > 0, \tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0,$$

其中 $\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P (\alpha = 1, 4)$, $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$.

为此,我们在结构优化的基础上计算了0—20 GPa压力下闪锌矿结构ZnSe的弹性常数,图2中给出了ZB相弹性系数 $\tilde{C}_{44}$ 分量随压强的变化关系,从图2中可以发现,0—9.5 GPa左右 $\tilde{C}_{44}$ 随着压强的增大而成线性增大,这一结果与文献[8]的结论一致. Kim等^[13]通过对H掺杂Al体系的研究,认为交叠电子之间的相互作用对纯剪切弹性常数 C_{44} 的贡献起作用,且随着费米面处的状态密度的增加, C_{44} 将减小.根据这一结论结合我们^[14]计算的高压下闪锌矿结构ZnSe的态密度分布,不难看出,在闪锌矿体系ZnSe中, C_{44} 随着费米面处电子状态密度的减小而增加.我们对11.52 GPa压强以上RS结构ZnSe的剪切弹性常数 C_{44} 进行了计算,发现随着压强的增大而不断减小,这主要是由于随着压强的增大,费米面处的状态密度增大所导致的,如图3所示.从图2中还可以看出, $\tilde{C}_{44}$ 并不随着压强的增大而单调增大,在9.5 GPa附近 $\tilde{C}_{44}$ 开始减小,说明费

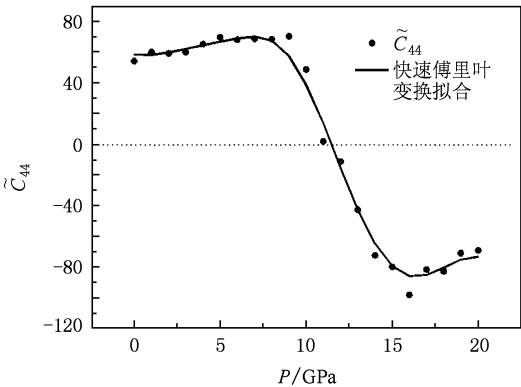


图2 弹性系数 $\tilde{C}_{44}$ 分量随压强的变化关系

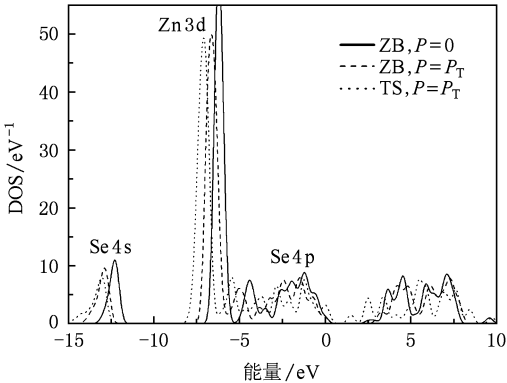


图3 闪锌矿结构 ZnSe 和岩盐结构 ZnSe 的电子态密度分布

米面处的状态密度发生显著变化,闪锌矿 ZnSe 结构的稳定性开始减弱;在压强大于 11.52 GPa 时, $\bar{C}_{44} < 0$, 说明此时闪锌矿结构 ZnSe 的力学稳定性已经被打破,可以判断在 11.52 GPa 时 ZnSe 发生结构相变. 这一结果仍然与文献[8]报道的 11.5 GPa 一致,但比先前报道的相变压强在 12—20 GPa 偏小,且略小于实验值^[5] 13.5 GPa. 这一偏差可以理解为本文的计算是基于体系的基态进行的,并没有考虑温度等因素的影响,另外也可能是密度泛函理论本

身的缺陷所造成的,即在其理论框架中没有考虑交换-关联势的不连续性^[9]. 表 1 中给出了闪锌矿结构 ZnSe(0 GPa)和岩盐结构 ZnSe(11.52 GPa)的晶格参数与弹性常数,从表 1 中可以看出,岩盐结构 ZnSe 晶格参数比闪锌矿结构减短了约 5%—7%,但弹性常数分量 C_{11} , C_{12} 以及体弹性模量 B_0 都增加了近一倍,说明 RS 相 ZnSe 的刚度比 ZB 相大得多. 同时可以发现计算结果与理论和实验值都相符合,这说明本文的计算方法和精度选择合理.

表 1 闪锌矿结构 ZnSe(0 GPa)和岩盐结构 ZnSe(11.52 GPa)的晶格参数与弹性常数

相	方法	$a_0/\text{\AA}$	C_{11}	C_{44}	C_{12}	B_0/GPa
ZB	本文结果	5.65	86.586	53.982	48.002	60.90
	文献[8]计算值	5.54	96.200	59.900	52.700	62.45
	文献[5]计算值	5.67	88.800	52.700	41.400	69.30
RS	本文结果	5.11	154.852	41.571	112.700	126.75
	文献[8]计算值	5.28				84.64
	文献[5]计算值	5.30				104.00

3.2. ZnSe 结构相变压强附近的电子结构

为了分析 ZnSe 结构相变压强附近的电子结构和性质,我们选定由 ZB 相向 RS 相转变的压强为 11.52 GPa. 为了进行对比,我们将 RS 相 ZnSe 的平面波截止能量和第一布里渊区沿对称方向的 K 点取样设置为和 ZB 相 ZnSe 的体系一致. 从表 2 中可以看出,ZB 相 ZnSe 的 Zn—Se 键长略小于 RS 相,说明 Zn 原子与 Se 原子的平均间距增大. 从各个原子的 Mulliken 价态电子分布与沿成键方向的重叠布居值来看,ZB 相布居值为 0.3,布居值较大,说明 Zn—Se 键既含离子性又有共价性,而 RS 相的重叠布居值为负,说明 Zn 与 Se 之间是反成键态,不能形成自旋相反配对的电子结构即共价键,而表现出一定的离子性.

表 2 闪锌矿结构 ZnSe 和岩盐结构 ZnSe 的 Mulliken 价态电子分布、重叠布居

相	Zn—Se 键长/ $\text{\AA}$	布居	电荷/ e
ZB(0 GPa)	2.446	0.30	0.15
ZB(7 GPa)	2.379	0.28	0.10
RS(16 GPa)	2.525	-0.35	0.18
RS(20 GPa)	2.501	-0.56	0.17

图 3 给出了理想 ZnSe 晶体以及在相变压强 $P_T = 11.52$ GPa 下 ZB 相、RS 相的 ZnSe 的总体态密度. 从图 3 中可以看出,理想的 ZnSe 晶体的电子能

级有 3 组,即在 -13.17—-11.73 eV 的下价带,主要来源于 Se 原子的 4s 电子,该能带较为狭窄,与其他价带无明显相互作用,显示出较强的定域性;在 -7.05—0 eV 的上价带,主要来源于 Zn 原子的 3d 电子和 Se 原子的 4p 电子,Se 的 4p 态电子决定了价态顶的位置;导带底的能带宽度大约为 5.5 eV,主要由 Zn 原子的 4s 电子态,还有少量的 Se 和 Zn 原子的 p 态电子分布在该区域. 从图中可以看出,价带顶与导带底之间存在着 1.78 eV 左右的能隙,说明 ZB 相 ZnSe 是有着较宽带隙的半导体材料. 随着外界压强的增大,ZB 相 ZnSe 上价带的最高峰峰值有所降低,并且向低能方向移动,Se 原子的 4s 态与 Zn 原子的 3d 态都向低能方向移动,并且能带宽度增大,而导带底能级没有明显变化. 我们发现这一计算结果与 ZnO 的高压行为^[15],能带向高能方向移动的特性相反. 虽然 ZB 相 ZnSe 的电子态密度随着压强增大的变化较小,但由 ZB 相 ZnSe 向 RS 相过渡时,电子态密度的变化却非常明显:3 组电子能级都向低能方向移动,能带宽度继续增大,尤其是导带底的能级宽度显著增大,致使价带与导带间的能隙减小为 0.5 eV 左右. 可以看出这一主要变化发生在价带顶与导带底,为此我们分别计算了 Zn 原子和 Se 原子的分态密度. 图 4 中给出了 ZB 相和 RS 相 Zn 原子的 s 态电子、Se 原子的 p 态电子分态密度图. 从图 4 中可以得到:1) 我们对 -10—0 eV 价态部分做了积分,ZB 相 Zn 原子的 s 态为 1.41,ZB

相 Se 原子的 p 态为 4.52, RS 相 Zn 原子的 s 态为 1.22, RS 相 Se 原子的 p 态为 4.36, 这些数值分别表示外层电子可填充的电子态数目. 在初步忽略 Se 的 s 电子态的贡献, 计算发现对于 ZB 相 p 态与 s 态的电子态数目之比为 3.2:1, 这说明在 -10—0 eV 价态部分存在这 sp^3 轨道杂化现象; 而 RS 相 p 与 s 电子态数目之比为 3.6:1, 说明此时 sp^3 杂化轨道依然存在. 2) RS 相 ZnSe 的 s 态、p 态分态密度与 ZB 相 ZnSe 相比带宽都增大, 向低能级方向移动, 而且态

密度峰都发生了不同程度的劈裂, 这一点可以解释为 ZB 相(空间群 $F43M$, 对称操作数为 96)到 RS 相(空间群 $FM3M$, 对称操作数为 192)结构相变对称性的提升, 导致能级简并度上升, 从而使得能级产生重叠或交叉, 在 -5—-10 eV 的能级在 G 点存在着简并度的提高. 3) 由于 Zn 原子的 s 态和 Se 原子的 p 态电子能级的扩展和向低能方向移动, 导致原先 ZB 相 ZnSe 的导带底与价态顶之间的带隙消失, 从典型的半导体材料转变为金属材料.

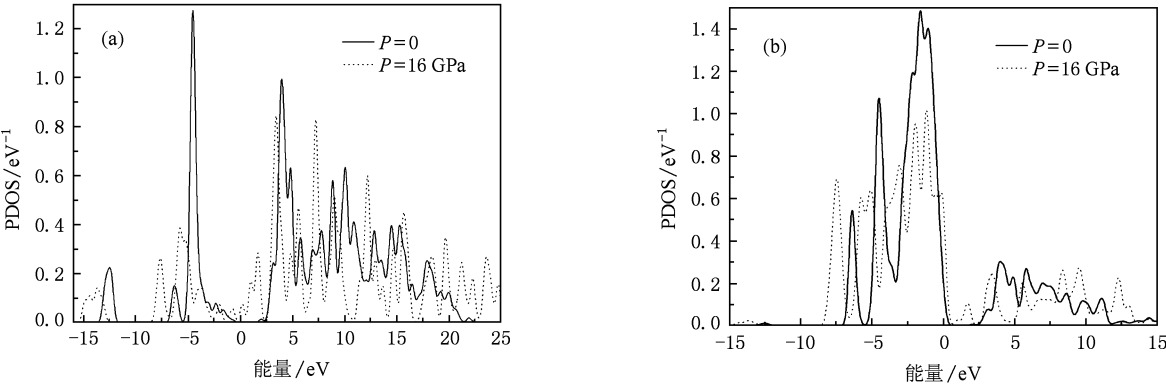


图 4 ZB 相和 RS 相 Zn 原子的 s 态电子和 Se 原子的 p 态电子分态密度图 (a) Zn 原子的 s 态电子分态密度图, (b) Se 原子的 p 态电子分态密度图

为了分析在相变过程中带隙的变化情况, 我们计算了 0—20 GPa 的 ZB 相和 RS 相 ZnSe 的分态密度, 对 Zn 原子的 s 态电子、Se 原子的 p 态电子在 0—5 eV 导带底部分做了积分, 得到了导带底 s 态、p 态的电子态数目随压强的变化情况, 如图 5 所示. 从图中可以看出: ZB 相 Zn 原子 s 态和 Se 原子 p 态的电子态数目都随着压强的增大而不断减少, 这一点可以从我们前面计算的高压下闪锌矿结构 ZnSe 的电子分态密度得到解释, 即由费米面处的状态密度增大导致的. 由于 RS 相 ZnSe 显金属性, 所以在费米面以上的 Zn 原子 s 态和 Se 原子 p 态的电子态数目显得尤为重要, 而从图中发现 Se 原子 p 电子状态数随着压强的增大而逐渐减少, Zn 原子 s 电子的状态数随着压强的增大呈增大趋势, 说明 Zn 的 s 电子态在 RS 相 ZnSe 的导电性能方面起主要作用.

为了进一步分析相变压强下 ZB 相与 RS 相中的电子结构的差异, 图 6 给出了 ZB 相和 RS 相 ZnSe 在 ΓX 方向与在 ΓL 方向的能带结构图, 可以看出费米面附近能级的交叉, 计算结果与文献[7]符合得很好. 从图 6 中可以看出 ZB 相 ZnSe 的直接带隙为 1.91 eV, 这个结论与直接带隙随外界压强增大而增大的结论一致. 由态密度分析 ZB 相和 RS 相 ZnSe

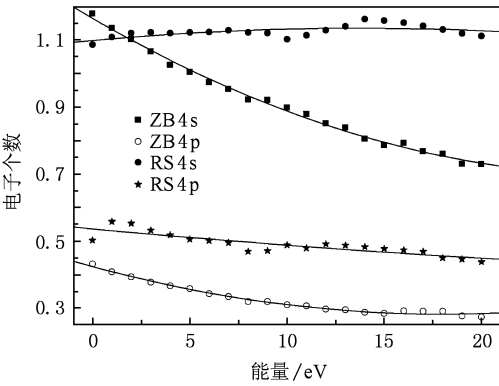


图 5 ZB 相和 RS 相 Zn 原子的 s 态电子和 Se 原子的 p 态 0—5 eV 电子态随压强的变化

结构中存在着 sp^3 轨道杂化, 如图 7 所示. 在键轨道近似下, 下面是与成键态对应的、交叠在一起的 4 个能带, 上面是与反成键态对应的、交叠在一起的 4 个能带. 在一个 ZnSe 原胞晶体中除了满带 $3d^{10}$, Zn 和 Se 原子外面共有 8 个价电子, 对于 ZB 相 ZnSe 而言, Zn—Se 成键态, 填充在价态 4 个能级上, 正、反自旋各一个, 且导带与价带间存在较窄的带隙, 形成半导体; 而对于 RS 相 ZnSe 而言, 从图 6 中可以发现在 X 点附近有部分导带底已经越过费米面与

价带顶之间发生交叠或具有相同的能量(这也是 RS 相 p 与 s 电子态数目之比增大的原因),费米面附近导带与价带能级连续,结合图 4 可知主要是 Zn 的 s 电子态的贡献,从而也说明 RS 相 ZnSe 显金属性。

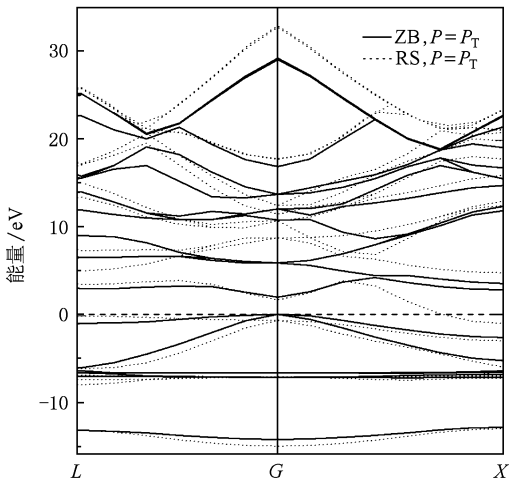


图 6 ZB 相和 RS 相 ZnSe 的能带结构图

4. 结 论

本文运用平面波赝势方法 (PWP) 和广义梯度近似 (GGA) 方法,对闪锌矿结构 (ZB) 和岩盐结构 (RS) 的 ZnSe 在 0—20 GPa 高压下的几何结构、态密度、能带结构进行了计算研究,分析了闪锌矿结构 ZnSe 和岩盐结构 ZnSe 的几何结构.在此基础上,研究了 ZnSe 的结构相变、弹性常数、成键情况和相变压强下的电子结构的变化机理.基于这些计算结果,我们可以得到以下结论:

- 1) 通过焓相等原理得到的 ZB 相到 RS 相的相变压强为 15.3 GPa,而由弹性常数判据得到的相变压强为 11.52 GPa,与文献[8]计算结果一致,但在 9.5 GPa 左右并没有发现 SC 相的出现,还给出了理论计算的 RS 相 ZnSe 的弹性常数.
- 2) ZB 相 ZnSe 是半导体结构,Zn—Se 成键态,既表现出明显的共价键特征,也有离子性;RS 相 ZnSe 显金属性,Zn—Se 成反成键态,且在 ZB 相与 RS 相 ZnSe 结构中都存在着 sp^3 杂化轨道,但两者成键性质却各不相同.
- 3) 对 ZnSe 从 ZB 相到 RS 相的相变过程中的总态密度、分态密度、能带结构进行分析,可以认为相变过程中轨道杂化并未消除,RS 相 ZnSe 显金属性,由于对称性提升,简并度上升,电子能级扩展并发生重叠,其中 Zn 原子的 4s 电子在 RS 相 ZnSe 的导电性中起主要贡献.

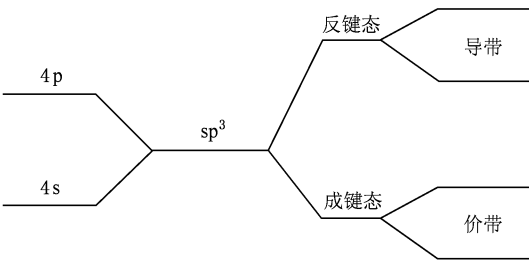


图 7 ZnSe 能带中成键态、反成键态与能带之间的示意图

[1] Mujica A, Rubio A, Muñoz A, Needs R J 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473

[2] Kirin D, Lukačević I 2007 *Phys. Rev. B* **75** 172103

[3] Jiang Y Y, Yang S Y, Zhang X L, Teng F, Xu Z, Hou Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4860 (in Chinese) [姜燕、杨盛谊、张秀龙、滕枫、徐征、侯延冰 2006 物理学报 **55** 4860]

[4] Piermarini G J, Block S 1975 *Rev. Sci. Instrum.* **46** 973

[5] Karzel H, Potzel W, Köfferlein M, Schiessl W, Steiner M, Hiller U, Kalvias G M, Mitchell D W, Das T P, Blaha P, Schwarz K, Pasternale M P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11425

[6] Lin C M, Chuu D S, Yang T J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13641

[7] Valeri I S, John S T 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4658

[8] Hamdi I, Aouissi M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174114

[9] Perdew J P, Levy M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884

[10] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matt.* **14** 2717

[11] Yuan P F, Ding Z J 2008 *Physica B* **403** 1996

[12] Sinko G V, Smirnov N A 2002 *J. Phys.: Condens. Matt.* **14** 6989

[13] Kim H K, Nahm K 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2797

[14] Ji Z H, Zeng X H, Hu Y J, Tan M Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3753 (in Chinese) [季正华、曾祥华、胡永金、谭明秋 2008 物理学报 **57** 3753]

[15] John E J, James A S, Lin Z J, Anthony C H 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1660

Electronic structure and phase transformation in ZnSe: An ab initio study^{*}

Ji Zheng-Hua¹⁾ Zeng Xiang-Hua^{1)†} Cen Jie-Ping¹⁾ 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 8 May 2009; revised manuscript received 8 June 2009)

Abstract

Geometric structures, density of states and band structures of zinc blend structure and rock salt structure of ZnSe at different pressures (from 0 to 20 GPa) have been calculated by means of plane wave pseudo-potential method with generalized gradient approximation. The structural phase transitions, elastic constants, bonding and electronic structures of ZnSe under pressure have been discussed. From the principle of enthalpy for the zincblende and rocksalt ZnSe, the pressure at the phase transition is 15.3 GPa, which is higher than the result of 11.52 GPa deduced from the elastic constants of the phase transition criterion. The change of phase to simple cubic has not been found at the pressure of 9.5 GPa; and the sp^3 hybrid orbital has not been eliminated during the structure phase transition, while the 4s electronic state of Zn atom has a major contribution to the conductivity in rocksalt phase.

Keywords: ZnSe, phase transition, electronic structure, density functional theory

PACC: 7115J, 7125, 9160H

^{*} Project supported by the High Technology Program of Jiangsu Province, China (Grant No. BG2007026).

[†] Corresponding author. E-mail: xhzheng@yzu.edu.cn