

高压下 Zn_2GeO_4 带隙变化的第一性原理研究

吴成国 武文远 龚艳春 戴斌飞 何苏红 黄雁华

First-principles study on the band-gap changes of Zn_2GeO_4 under high pressure

Wu Cheng-Guo Wu Wen-Yuan Gong Yan-Chun Dai Bin-Fei He Su-Hong Huang Yan-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 114213 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.114213

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.114213>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Fe:Mg:LiNbO_3 晶体电子结构和吸收光谱的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structures and absorption spectrum of Fe:Mg:LiNbO_3 crystals

物理学报.2015, 64(12): 124210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124210>

Al, Fe, Mg 掺杂 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

物理学报.2015, 64(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087101>

$(\text{TiO}_2)_{12}$ 量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

Density functional theory studies of $(\text{TiO}_2)_{12}$ quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

物理学报.2015, 64(7): 077102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077102>

$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 电子结构和光学性质的第一性原理研究

First principles study on the electronic structures and optical properties of $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$

物理学报.2014, 63(18): 184208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.184208>

用 Z-扫描技术研究卟啉铜偶合 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 有机-无机材料的非线性吸收特性

Nonlinear absorption properties of Cu(II)meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphine in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ organic-inorganic gel using Z-scan technique

物理学报.2012, 61(18): 184213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.184213>

高压下 Zn_2GeO_4 带隙变化的第一性原理研究

吴成国 武文远[†] 龚艳春 戴斌飞 何苏红 黄雁华

(解放军理工大学理学院, 南京 211101)

(2014年8月19日收到; 2014年11月25日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了 Zn_2GeO_4 晶体在高压下的电子结构和带隙变化行为. 研究结果发现, 随着压强的增加, Zn_2GeO_4 能带间隙先变大, 在压强为 9.7 GPa 时达到最大值, 然后减小. 通过电子态密度、电荷布居数和电子差分密度分布图的研究分析可知: 在低压区域 ($0 < P < 9.7$ GPa), 带隙的变大主要是由于原子间距离的减小造成的共价性增强和 Ge 原子随压强的变大局域性增强引起的; 在高压区域 ($P > 9.7$ GPa), 则是出现了离域现象, 诱发了离域电子的产生, 从而使带隙减小.

关键词: Zn_2GeO_4 , 能带间隙, 态密度, 密度泛函理论

PACS: 42.70.Nq, 71.15.-m, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.114213

1 引言

金属锗酸盐类 Zn_2GeO_4 是一种宽带隙三元氧化物半导体材料, 由于 Zn_2GeO_4 具有热稳定好、无毒、亮度高、结晶好和奇特的负热膨胀系数等特点, 使其在发光二极管、光传感器、纳米激光器、光波导等领域有着广阔的应用前景^[1-3]. 近年来人们对 Zn_2GeO_4 物性的研究主要集中在电子结构和光电性质相关的实验方面. Wang 等利用磁控共溅射法制备的 Zn_2GeO_4 多晶薄膜结构, 利用 X 射线衍射 (XRD), X 射线光电子能谱 (XPS) 和原子力显微镜 (AFM) 对薄膜进行了结构和发光特性进行了研究^[4]. 同时为了进一步开发出优良的光电器件, 人们通过掺杂调控光电材料的带隙来改变其光学性能. Cao 等通过溶胶-凝胶法制备了 Sb 掺杂 ZnO 薄膜, 实验发现 Sb 的掺杂使 ZnO 薄膜对可见光的透过率达到 90%, 同时使其对光的吸收峰变宽^[5]; Zheng 等利用第一性原理计算了 Be 和 S 掺杂的纤锌矿型结构的 ZnO 电子结构和能带性质, Be 和 S 掺杂使其能带间隙明显增宽^[6].

大量的实验和理论证明了调控带隙不仅仅可以通过掺杂实现, 还可以通过施加压强来实现. 传

统高压理论认为: 高压下物质内部原子间距变小, 其价带和导带会相应展宽, 足够高的压力可以使绝缘体或半导体的价带和导带发生重叠转变为金属 (Wilson 相变), 也可以使金属的价带和导带重叠程度进一步增大, 使其金属性增强, 从而使其带隙随压强的增大而减小. 例如 Vilaplana 等利用第一性原理计算 Bi_2Te_3 高压下振动和光学性质时发现, 其带隙随压强增大而减小^[7]. 但是在高压透明金属钠中的发现打破了这种传统高压理论, 2009 年, Ma 小组报道了金属钠在 200 GPa 大气压下会转变为一种光学透明的宽带隙绝缘体^[8], 其带隙随压强增大而增大; 明星等利用第一性原理计算菱铁矿 FeCO_3 高压相变与性质时也发现, 其带隙随压强的增大而增大^[9].

然而我们利用第一性原理计算方法研究发现, 随着压强的增加, 三方相 Zn_2GeO_4 材料的带隙先增加后减小. 根据我们所掌握的文献资料, 人们对 Zn_2GeO_4 材料带隙的这种变化趋势还鲜有相关的实验和理论方面的报道, 造成此种结果的原因还没有系统的研究. 因此本文将重点研究三方相 Zn_2GeO_4 材料高压下的电子结构和带隙变化情况, 以便能更好地理解 Zn_2GeO_4 材料高压行为特性,

[†] 通信作者. E-mail: wuwenyuan12@sohu.com

为进一步开发此类材料的实际应用提供理论支持.

2 计算方法和模型

理想的 Zn_2GeO_4 是三方晶系硅铍石结构 (图 1), 属于 $R\bar{3}R$ 空间群, 晶格常数为 $a = b = c = 0.8836 \text{ nm}$. 由于高压过程中很可能发生结构相变, 于是我们计算了在一定压力范围内硅铍石结构 Zn_2GeO_4 的焓, 结果显示在 0—30 GPa 压力范围内该结构都趋于最低能量, 这说明在 0—30 GPa 压力范围内, 硅铍石结构的 Zn_2GeO_4 可能不发生结构相变. 因此, 本文在计算过程中, 假设体系不发生相变或只发生等结构相变.

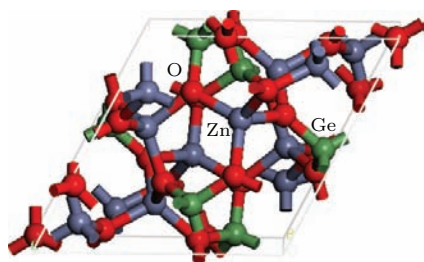


图 1 (网刊彩色) Zn_2GeO_4 的晶胞结构

Fig. 1. (color online) Crystal cell structure of Zn_2GeO_4 .

本文基于第一性原理平面波赝势方法, 对硅铍石结构的 Zn_2GeO_4 在高压下的电子结构和带隙变化进行计算研究, 交换-关联能用广义梯度近似 (GGA) 和局域密度近似 (LDA) 对照来描述. 整个计算过程中的平面波截止能量 (cutoff-energy) 取 360 eV. 几何结构优化过程中, k 网格 (k -mesh) 的大小都为 $4 \times 4 \times 2$, 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. 收敛精度如下: 原子平均能量为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$; 原子间最大相互作用力为 0.02 eV/nm; 最大应力为 0.05 GPa; 原子最大位移为 $5 \times 10^{-4} \text{ nm}$. 计算由 CASTEP 量子力学模块完成, 参与计算的价态电子是 Zn 3d4s4p, Ge 4s4p, O 2s2p.

3 计算结果和讨论

表 1 中显示的是采用 GGA 和 LDA 交换关联函数对硅铍石结构 Zn_2GeO_4 进行几何优化的结果. 从优化结果可知, 两种理论方法得到的带隙与实验结果有很大差异, 但是带隙的理论结果和实验结果差异并不影响后续理论分析讨论. 考虑到 LDA 计

算的晶胞参数和体积与实验结果很接近, 说明 LDA 计算的结果更真实可靠. 综合考虑, 后续计算采用 LDA 处理交换关联势.

表 1 Zn_2GeO_4 晶体结构参数、体积和带隙理论和实验值
Table 1. Zn_2GeO_4 lattice parameters, experimental and theoretical of bulk modulus and band gaps.

	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	E_g/eV
Experiment	0.8836	0.8836	0.8836	0.614	4.68
GGA	0.9519	0.9519	0.9519	0.756	2.246
LDA	0.8734	0.8734	0.8734	0.592	2.347

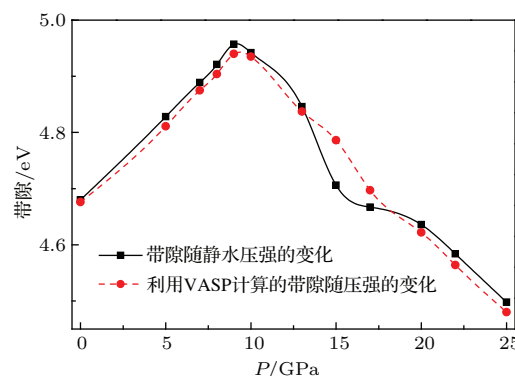


图 2 Zn_2GeO_4 的带隙随压强变化曲线

Fig. 2. The band-gap cure of Zn_2GeO_4 under different pressures.

图 2 中小正方形表示的是 Zn_2GeO_4 晶体带隙随外界静水压强 (即加在晶体材料上各方向压强相同) 变化关系的曲线. 根据文献资料, 有的材料如绝缘体材料随压强增加而带隙减小 [10], 有的材料随压强增加其带隙增大 [11]. 但是根据我们的理论计算发现, Zn_2GeO_4 晶体的带隙先随着压强增加而增加, 压强为 9.7 GPa 时其带隙达到最大值, 然后随压强增大而减小. 同样的变化趋势在 AgSO_4 也有发现 [12], 这说明带隙随压强的这种变化趋势是完全可能的. 为了进一步确定计算结果的准确性, 我们利用 VASP 软件进行了对比计算 (圆点表示的是利用 VASP 计算的带隙随压强变化的趋势), 从图中可以看出, 这两种计算结果的变化趋势是一致的, 说明利用 CASTEP 计算带隙随压强变化的特点是可信的. 根据相关文献 [13—15], 如果是晶体材料, 当其带隙随压强增加而变大时, 主要由于构成材料的原子之间距离的减小, 电子云重叠程度增加, 电荷之间的相互作用增强, 导致晶体材料中的原子之间由离子键向共价键转变, 从而导致带隙变

大; 如果其带隙随压强增加而变小, 一般原因在于电子的局域程度随压强增加而减小, 某些电子变成了离域电子, 导致了带隙随压强增大而变小. 那么究竟是怎样的具体原因, 导致了 Zn_2GeO_4 晶体带隙随压强有这样的变化趋势呢?

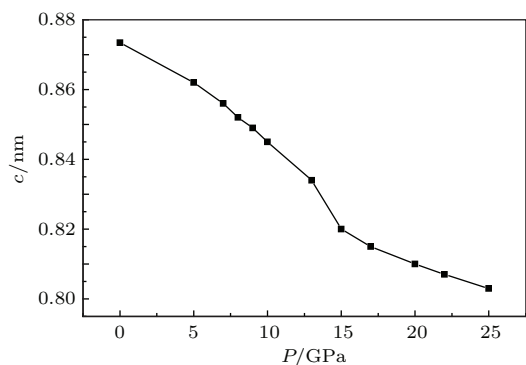


图3 Zn_2GeO_4 的晶格常数随压强变化曲线

Fig. 3. The lattice parameters of Zn_2GeO_4 under different pressures.

图3给出了 Zn_2GeO_4 晶格常数随压强变化的趋势, 随着外加压力增大, 晶格常数不断减小. 同时晶胞中 c/a 的比值始终保持不变, 因此有理由相信在我们所讨论的压强范围内, 晶体没有发生结构相变. 按照传统的高压理论: 晶体晶格常数不断减小, 造成原子之间距离变小, 其价带和导带会相应展宽, 造成 Wilson 相变, 从而使价带和导带重叠程度进一步增加, 带隙应该在不断减小. 那么究竟是什么原因导致在 0—10 GPa 范围内, Zn_2GeO_4 晶体

带隙随压强在不断增大呢? 为进一步理解高压下带隙变化的微观机理, 有必要对 Zn_2GeO_4 晶体电子态密度进行深入分析和讨论.

图4从微观角度揭示了压强在 0 GPa 条件下 Zn_2GeO_4 晶体的电子总态密度和分态密度分布. 从图中可以看出, 无压强作用时 Zn_2GeO_4 晶体价带主要分为 2 个部分. 其中价带底部主要来源于 O 2s 和 Ge 4s, 4p 态的贡献, 价带顶部主要来源于 Zn 的 3d 态和 O 的 2p 态产生. 而导带态密度有 Zn 的 4s, 4p 态和 Ge 的 4s, 4p 态相互叠加杂化而成, 主要来源于 Zn 的 4s 态和 Ge 的 4p 态的贡献. 以上的计算结果与相关文献的计算结果基本一致^[16].

图4(b)和图5(a)给出了 Zn_2GeO_4 晶体中 Zn 原子和 O 原子外界静水压强作用下 (0, 5, 10, 15, 20 GPa) 的分态密度分布情况. Zn 原子和 O 原子态密度分布呈现出 3 个方面的变化趋势: 1) 态密度峰值均明显下降; 2) 态密度所在的能带区域变宽; 3) 价带部分向低能量方向移动, 而导带部分在 0—9.7 GPa 范围内向高能量移动, 在 9.7 GPa 以上向低能量移动.

图5(b)给出了 Zn_2GeO_4 晶体中 Ge 原子外界静水压强作用下 (0, 5, 10, 15, 20 GPa) 的分态密度分布情况. Ge 原子态密度相对于 Zn 原子和 O 原子而言, 有以下两个不同的表现特点: 1) 价带部分态密度峰值相对较小; 2) 在 0—20 GPa 范围内, 导带部分态密度峰值随外界压强增大而增大.

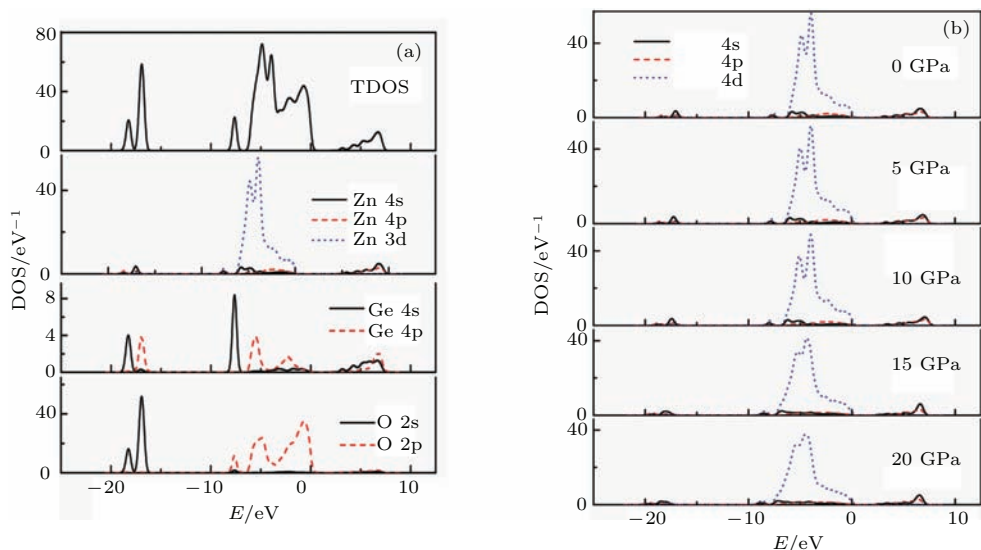


图4 (a) Zn_2GeO_4 在压强为 0 GPa 下总态密度和分态密度; (b) Zn 原子在不同压强下态密度分布

Fig. 4. The state densities of Zn_2GeO_4 under different pressures: (a) the densities of total state and partial states Zn_2GeO_4 under 0 GPa; (b) the state densities of Zn atom under different pressures.

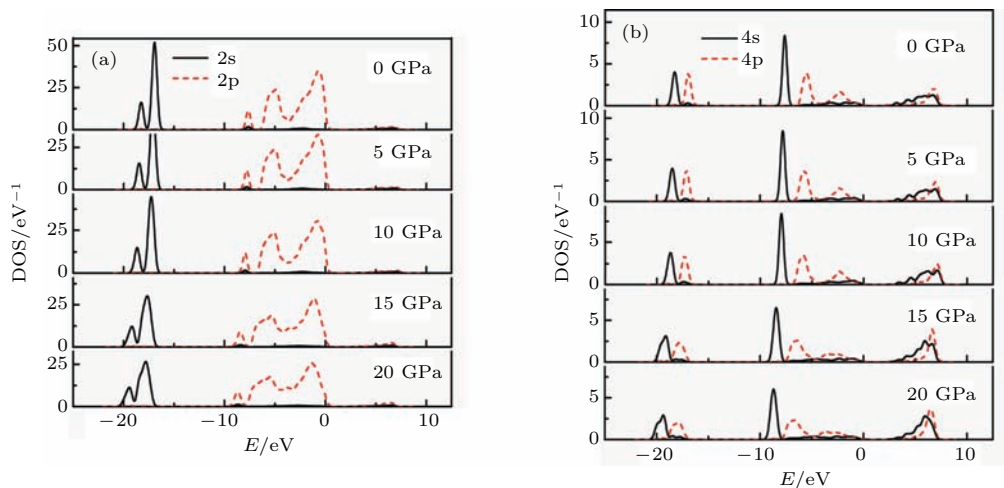


图5 (a) O原子在不同压强下态密度分布; (b) Ge原子在不同压强下态密度分布
Fig. 5. (a) The state densities of O atom under different pressures; (b) the states densities of Ge atom under different pressures.

对于 Zn_2GeO_4 晶体而言, 带隙的这种变化趋势和原子间态密度变化特点有怎样的联系呢? 对于 Zn 原子和 O 原子, 态密度峰值随压强增大而下降, 必然使原子的局域程度降低, 而态密度所在区域能带变宽, 也会造成价带和导带之间的距离靠近, 从而使带隙变窄. 但是根据以上理论计算结果, 在 0—9.7 GPa 范围内, 带隙随压强增大在变大, 那么也就意味着以上不是造成 Zn_2GeO_4 晶体带隙有这种变化趋势的主要因素, 而是有更重要的原因导致了这样的结果. 相关文献资料表明^[13], 在无外界压力作用下, Zn_2GeO_4 晶体显示出离子晶体的特点, 随着压强增大, 晶体结构常数在不断减小, 从而导致原子间的距离在不断减小, 电子云之间重叠程度变大, 由于原子之间的相互静电作用不断增强, 使原子间有离子键向共价键转变, 从而导致了带隙变大; 进一步地考虑 Ge 原子的态密度分布特点, 其导带部分峰值随压强增大而不断增强, 说明 Ge 原子在外界压力作用下, 其局域程度在变大, 从而造成 Ge 原子的离子性在减弱, 导致了带隙进一步变大.

从以上结合晶体结构常数和态密度变化特点可知, 在 0—9.7 GPa 范围内 Zn_2GeO_4 晶体带隙之所以有这样的变化趋势, 是因为以上原因相互竞争的结果, 由于原子间距离的减小造成的共价性增强和 Ge 原子随压强增大局域性变大占主导因素, 因此导致了在 0—9.7 GPa 范围内 Zn_2GeO_4 晶体带隙随压强增大而变大.

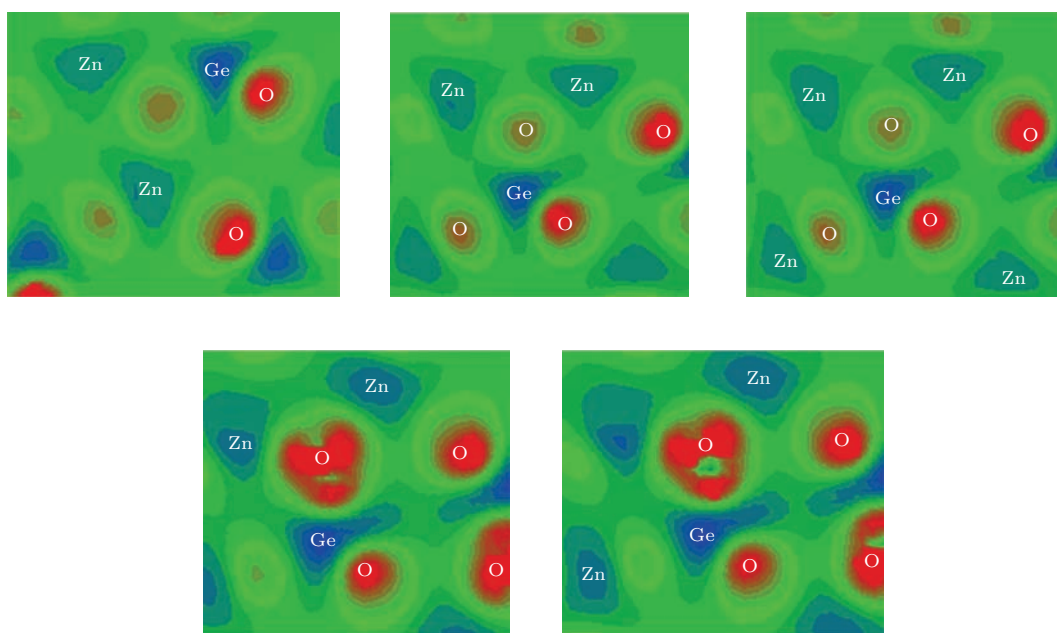
在高压区域 ($P > 9.7$ GPa), 随着压强增大 Zn

原子态密度峰值在下降, 而 Ge 原子态密度在上升, 也就意味着 Zn 原子局域程度降低, 而 Ge 原子局域程度升高, 这显然不能解释为什么在高压区域 Zn_2GeO_4 晶体带隙的减小. 表 2 给出了在不同压强作用下 Zn, Ge 和 O 离子的电荷布具数和净电荷值. 在整个压强变化范围内, O 离子电荷分布没有明显的变化, 而 Zn, Ge 离子的电荷分布在压强大于 9.7 GPa 以上时, 其 s 和 p 轨道有明显的电荷转移,

表2 Zn_2GeO_4 中原子在不同压强下电荷布具数和净电荷值

Table 2. The Mulliken charge populations and the net charges value of Zn_2GeO_4 under different pressures.

压强 /GPa	离子	s	p	d	总和	电荷/e
0	O	1.83	5.04	0.00	6.87	-0.87
	Zn	0.42	0.72	9.97	11.11	0.89
	Ge	0.80	1.51	0.00	2.31	1.69
5	O	1.83	5.05	0.00	6.87	-0.87
	Zn	0.41	0.74	9.97	11.11	0.89
	Ge	0.77	1.52	0.00	2.29	1.71
10	O	1.82	5.05	0.00	6.88	-0.88
	Zn	0.40	0.74	9.96	11.11	0.89
	Ge	0.74	1.53	0.00	2.27	1.73
15	O	1.82	5.03	0.00	6.85	-0.85
	Zn	0.35	0.66	9.96	10.98	1.02
	Ge	1.06	1.55	0.00	2.61	1.39
20	O	1.83	5.02	0.00	6.85	-0.85
	Zn	0.34	0.67	9.96	10.97	1.03
	Ge	1.07	1.57	0.00	2.64	1.41

图6 (网刊彩色) Zn_2GeO_4 晶体沿 (210) 方向电子差分密度分布Fig. 6. (color online) The electron density difference of Zn_2GeO_4 in (210) plane under different pressures.

从而造成了净电荷的增大. 一般而言, 由于原子间的空隙在高压下变小, 从而导致电子重叠度的增加, 而 Zn, Ge 原子净电荷的增大, 导致离子键的静电作用进一步增强, 从而导致电子云之间的重叠程度更高. 当压力足够强时, 电子将不再属于单个原子或者某个键, 从而形成了所谓的离域电子. 从 Zn, Ge 原子 s, p 轨道电子的转移可以说明, 在 Zn_2GeO_4 晶体中, 足够大的压强确实导致了离域电子的形成, 这种退局域的离域现象是体系为维持更稳定的结构所产生的必然结果. 正是离域电子的出现, 从而导致带隙的降低. 可以预测, 甚至当压强足够大时, 带隙可以消失, Zn_2GeO_4 晶体变成金属态.

为了进一步说明离域电子在足够大的压强作用下的存在, 图6计算了 Zn_2GeO_4 晶体的电子差分密度分布图. 从电子差分密度分布图中明显可以看出, 当压强在 0 GPa, 5 GPa 时, 电子属于各自原子. 当压强增加到 10 GPa 时, Zn 的 4s 轨道和 Ge 的 4p 轨道间出现了共有现象, 也就意味着这些电子不再独立于各自原子或者键, 而是形成了离域电子, 当压强增大到 15 GPa, 20 GPa 时, Zn 原子和 Ge 原子间的共有区域进一步增大, 而且还出现了 Zn, Ge 原子之间的共有化, 压强的增大, 导致电子共有化程度增强, 离域电子活性进一步增加. 可以预见, 当

压强足够强时, 电子将成为自由电子, 出现金属化现象.

4 结 论

本文利用第一性原理方法系统研究了 Zn_2GeO_4 晶体的电子结构和带隙随压强变化规律. 首先利用 LDA 关联势对 Zn_2GeO_4 晶体几何结构进行了优化, 优化结果与实验结构符合得很好. 在此基础上, 计算了不同压强下 Zn_2GeO_4 晶体的带隙变化, 发现其带隙随压强增大先增大后减小, 当外界压强为 9.7 GPa 时有最大值. 通过态密度、电荷布居数和电子差分密度分布图分析发现, 在 0—9.7 GPa 范围内 Zn_2GeO_4 晶体带隙之所以随压强增大而增大, 是由于原子间距离减小造成的共价性增强和 Ge 原子随压强增大局域性变大占主导因素的结果; 在压强大于 9.7 GPa 情况下, 带隙随压强变大而减小的原因, 是由于压强的增大, 导致电子共有化程度的增强, 形成了离域电子, 离域电子的活性随压强增大而进一步增加. 这些结果将不仅仅有助于理解铬酸盐类 Zn_2GeO_4 晶体结构材料高压下独特行为特性及规律, 而且将为铬酸盐类 Zn_2GeO_4 晶体的电子器件应用设计提供有益的参考.

参考文献

- [1] Lu L Y, Chen J J, Wang W Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 123902
- [2] Gao G J, Wondraczek L 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1952
- [3] Sun L M, Qi Y, Jia C J, Jin Z, Fan W L 2014 *Nanoscale* **6** 2649
- [4] Wang Z N, Jiang M F, Ning Z Y, Zhu L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 10 (in Chinese) [王振宁, 江美福, 宁兆元, 朱丽 2008 物理学报 **57** 10]
- [5] Cao M M, Zhao X R, Duan L B 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047805
- [6] Zheng S W, Fan G H, He M, Zhang T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 066301
- [7] Vilaplana R, Gomis O, Manjon F J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 104112
- [8] Stengel M, Vanderbilt D, Spaldin N A 2009 *Nat. Mater.* **8** 392
- [9] Ming X, Wang X L, Du F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097102 (in Chinese) [明星, 王小兰, 杜菲 2012 物理学报 **61** 097102]
- [10] Mao X L, Ge Y X 2013 *Acta Phys. Sin.* **33** 33 2 (in Chinese) [冒晓丽, 葛益娴 2013 光学学报 **33** 2]
- [11] Brik M G, Kumar G A, Sardar D K 2012 *Materials Chemistry and Physics* **136** 90
- [12] Mariana Derzsi, Juliusz Stasiewicz, Wojciech Grochala 2011 *J. Mol. Model* **17** 2259
- [13] Ramzan M, Hussain T, Ahuja R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 111902
- [14] Lacomba-Perales R, Errandonea D, Segura A 2011 *Journal of Applied Physics* **110** 043703
- [15] Vilaplana R, Gomis O 2011 *Phys. Rev. B* **84** 104112
- [16] Li H L, Zhang Z, Lü Y B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 047101 (in Chinese) [李泓霖, 张仲, 吕英波 2013 物理学报 **62** 047101]

First-principles study on the band-gap changes of Zn_2GeO_4 under high pressure

Wu Cheng-Guo Wu Wen-Yuan[†] Gong Yan-Chun Dai Bin-Fei
He Su-Hong Huang Yan-Hua

(College of Science, PLA University of Science and Technology, Nanjing 211101, China)

(Received 19 August 2014; revised manuscript received 25 November 2014)

Abstract

In this paper, the properties of electronic structure and band-gap change of Zn_2GeO_4 under high pressures are investigated using the first principles method based on the density functional theory (DFT). We demonstrate that the density functional theory calculations performed with the local density approximation (LDA) allows for a significantly better reproduction of lattice constants, the unit cell volume and the band gap of Zn_2GeO_4 than those performed with the generalized gradient approximation (GGA), so the electronic structure and the band-gap changes of Zn_2GeO_4 under high pressures can be systematically investigated by LDA. Result of the state density without application of pressures shows that Zn_2GeO_4 is a wide direct-band-gap semiconductor, and the top of the valence band is mainly composed of Zn 3d and O 2p states, while the conduction band is dominated by the Zn 4s and Ge 4p. Calculated results about the energy band structure of Zn_2GeO_4 show that the band gaps of Zn_2GeO_4 first increase and have a peak at around 9.7 GPa, and then gradually decrease with increasing pressure. The Mulliken charge populations and the value of net charges of Zn_2GeO_4 at different pressures reveal that the charge distribution of O atoms does not change obviously, while the s and p orbital charges of Zn and Ge atom distributions have obviously charge transfer above 9.7 GPa, and result in an increase of Zn and Ge atom net charges. Analysis of the state density, the Mulliken charge populations, and the electronic density difference of Zn_2GeO_4 in (210) plane at different pressures indicate: in the low-pressure region ($0 < P < 9.7$ GPa), the increase in band gap is mainly due to the covalent enhancement between atomic distances and the Ge atoms larger localization; and in the high-pressure region ($P > 9.7$ GPa), the delocalization phenomenon becomes dominant due to the fact that the delocalization action exceeds the force between the bonding state and anti-bonding state, which induces the decrease of the band gap. These results will not only help to understand the germanate crystal structures in Zn_2GeO_4 materials under high pressures and the unique characteristics and laws, and may provide a reference for the design of electronic devices of Zn_2GeO_4 crystals.

Keywords: Zn_2GeO_4 , band gap, density of states, density function theory

PACS: 42.70.Nq, 71.15.-m, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.114213

[†] Corresponding author. E-mail: wuwenyuan12@sohu.com