

MgS 晶体结构性质的密度泛函研究*

陈中钧¹⁾ 肖海燕¹⁾ 祖小涛^{1)†}

¹⁾ 电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

²⁾ 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2005 年 3 月 9 日收到, 2005 年 4 月 11 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)基础上的第一性原理赝势平面波方法对 MgS 晶体四种构型(B1, B2, B3, B4)的体相性质进行了系统研究. 计算结果表明, B1 构型的晶体是间接带隙型半导体, 而 B2, B3 和 B4 构型的晶体则是直接带隙型材料, 其中 B2 构型的带隙宽度最窄, 其值为 0.42 eV. 在压力不超过 200.3 GPa 时, B1 构型的 MgS 晶胞是最稳定的, 当压力大于该值时, 会发生 B1 构型到 B2 构型的转化.

关键词: MgS, 第一性原理赝势平面波方法, 电子结构, 转化压力

PACC: 7115H, 7280E, 7125T

1. 引 言

MgS 晶体是一种宽带隙半导体, 可以用来制作高功率级和高温下使用的设备, 以及用来开发蓝绿光、蓝光、紫外光等多种发光器件, 因而引起了众多学者极大的兴趣, 但对该化合物的系统研究还不是很多. 迄今为止, 已经使用过不同的理论方法和实验方法对其部分性质进行过研究^[1-23], 即研究了 MgS 晶体在 B1, B3 和 B4 构型时的结构性质(包括平衡晶格常数 a_0 、体积模量 B_0 及体积模量对压力的导数 B')和电子性质(包括能带结构和态密度), 但还没有报道 B2 构型的相关性质; 从所使用的理论方法来看, 采用密度泛函理论(DFT)方法所得结果比其他理论方法与实验值更符合, 也说明该方法能更合理地描述该类化合物的结构; DFT 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^[24-26]. 本文采用 DFT 基础上的从头算赝势平面波方法, 第一次全面研究了 MgS 四种构型的结构性质和电子性质, 得到的平衡晶格常数、体积模量、能带结构和态密度较以前所用方法更符合实验结果.

2. 计算方法与结果讨论

2.1. MgS 的晶格常数和体积模量

所有计算是用基于 DFT 的从头算平面波赝势程序 DACAPO 完成的, 其中交换-相关能采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 泛函来描述^[27]. 表 1 中列出了计算得到的平衡晶格常数 a_0 、体积模量 B_0 和体积模量对压力的一阶导数 B' 以及其他理论和实验结果. 由表 1 可看出, 用 DFT 方法计算得到的岩盐构型(B1)的平衡晶格常数 a_0 与实验结果^[6, 28]符合较好, 其误差在 0.6% 以内, 显然比 HF, LDA, TBLMTO 等方法能给出更好的结果. 局域密度近似(LDA)通常会低估平衡晶格常数而高估计体积模量值^[29, 30], 这也可以由表 1 看出. 对于体积模量 B_0 及体积模量对压力的一阶导数 B' , 计算结果与实验结果符合得不是很好, 这可能是采用 Murnaghan 方程来拟合而没有使用 Birch-Murnaghan 方程拟合的缘故. 目前为止, 理论和实验上对氯化铯构型(B2)关注较少, 未见其平衡晶格常数 a_0 和体积模量 B_0 及其导数 B' 的报道. 我们计算得到 B2 构型的平衡

* 国家自然科学基金(10376006)和新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

† E-mail: xtzu@uestc.edu.cn



晶格常数 a_0 、体积模量 B_0 和体积模量对压力的一阶导数 B' 分别为 0.3278nm 、 $702.7 \times 10^5\text{kPa}$ 和 4.05 。对闪锌矿构型 (B3) 的平衡晶格常数, 计算值在大部分情况下相对 HF, LDA, TBLMTO 等方法能给出更好的计算结果。与实验结果相比较, 我们的结果误差在 1.4% 以内。对体积模量 B_0 及体积模量对压力的一阶导数 B' , 计算结果与其他理论结果符合较好。纤锌矿构型 (B4) 的平衡晶格常数、体积模量及体积模量对压力的一阶导数 B' 均与其他理论结果符合较好。将 B1, B2, B3 和 B4 相的体积模量进行比较可发现, B1 构型具有最大的体积模量, 其次为 B2 和 B4, B3 构型的体积模量最小。

2.2. MgS 晶体的构型相变

比较单胞总能量, 我们可以得到压力不超过 40GPa 时, B1 构型的 MgS 晶胞是最稳定的, 其次是 B4, 再次是 B3, 最不稳定的是 B2 构型。但当体系压力逐渐增大时 MgS 晶胞会发生构型的转化。四种构型的单胞总能量随体积变化的关系如图 1 所示, 图 2 给出了单胞 Gibbs 自由能随压力的变化关系。表 2 给出了四种构型间转化的相关参数。从图 2(a) 可见, 当压力增大到约 21.74GPa 时 B4 构型转化为 B2 构型, 约 21.97GPa 时 B3 构型转化为 B2 构型。由图 2

(b) 可见, 在压力增大到约 200.3GPa 时发生 B1 构型到 B2 构型的转化。这也就意味着, 随外界压力增大, 单胞体积逐渐减少, 当体积减小到一定程度后, 化合物会趋向于选取更稳定的 B2 构型。另外, 从图 2 可见, B3 和 B4 构型, B4 和 B1 构型间没有相的转化。迄今为止, 研究 MgS 晶胞 4 种构型间相变的文献很少, 仅文献 [11, 12, 31] 三篇提供了 MgS 晶胞由 B1 构型转化为 B2 构型的相变压力。文献 [11] 通过三种不同的电子气模型, 采用非经验的理论计算得到了转变压力分别为: $P_1 = 105\text{GPa}$ (VIB 模型), $P_1 = 103\text{GPa}$ (PIB 模型), $P_1 > 200\text{GPa}$ (SCIB 模型), 显然 SCIB 模型预测值与我们的结果是一致的。文献 [12] 运用三体势近似方法求得 $P_1 = 158\text{GPa}$ 。文献 [31] 的计算结果为 $P_1 = 230.7\text{GPa}$ 。由于实验上达不到该压力值, 无实验值可比较。文献 [1] 提供了 B3 到 B1 构型的转化压力为 $377 \times 10^5\text{kPa}$, 而我们发现 B3 与 B1 构型间无相变发生, 主要可能因为我们得到通常情况下 B1 构型是最稳定的, 而文献 [1] 认为 B3 构型是最稳定的。由于文献 [1] 是采用 TBLMTO (ASA) 方法, 其平衡晶格常数 0.546nm 与实验值 0.562nm [6, 10, 32] 相差较大, 而我们的计算结果 0.5698nm 与实验值符合很好, 因此我们认为这种差异是由 TBLMTO (ASA) 计算方法本身的局限性造成的。

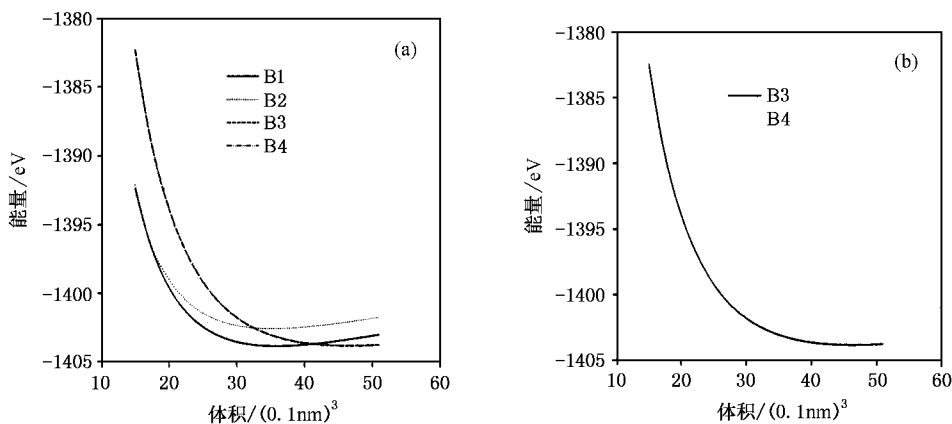


图 1 MgS 单胞总能量随体积的变化 (a) B1, B2, B3, B4 (b) B3, B4

表 2 MgS 晶胞构型的转化参数

构型转变	相变压强 P_1/GPa		压缩比 V_1/V_0	
	本文	其他文献	本文	
		10 (VIB 模型), 10 (PIB 模型), > 20 (SCIB 模型) [11]		
B1 → B2	200.25	158 [12] 230.7 [31]	B1 0.54	B2 0.50
B3 → B2	21.97		B2 0.814	B3 0.78
B4 → B2	21.74		B2 0.82	B4 0.76

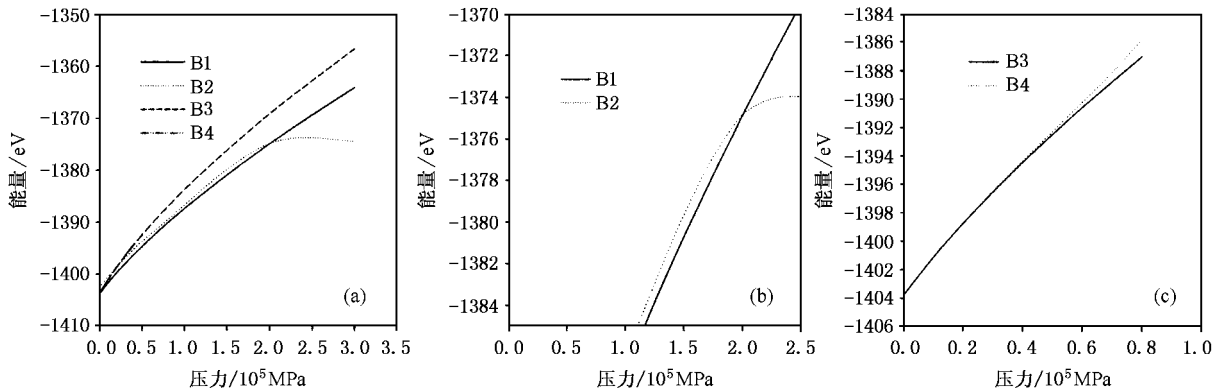


图2 MgS 单胞 Gibbs 自由能随压力的变化 (a) B1, B2, B3, B4 (b) B1, B2 (c) B3, B4

2.3. MgS 的电子性质

2.3.1. 电子能带结构

在优化得到的构型基础之上,我们计算了 MgS

晶体四个相的电子结构,计算中对 Mg 和 S 原子分别采用 8-511G(*) 和 86-311G(*) 基组.能带结构如图 3 所示.四种构型的带隙宽度值见表 3.

对 MgS 晶体的 B1 构型,价带顶位于 Γ 点,导带

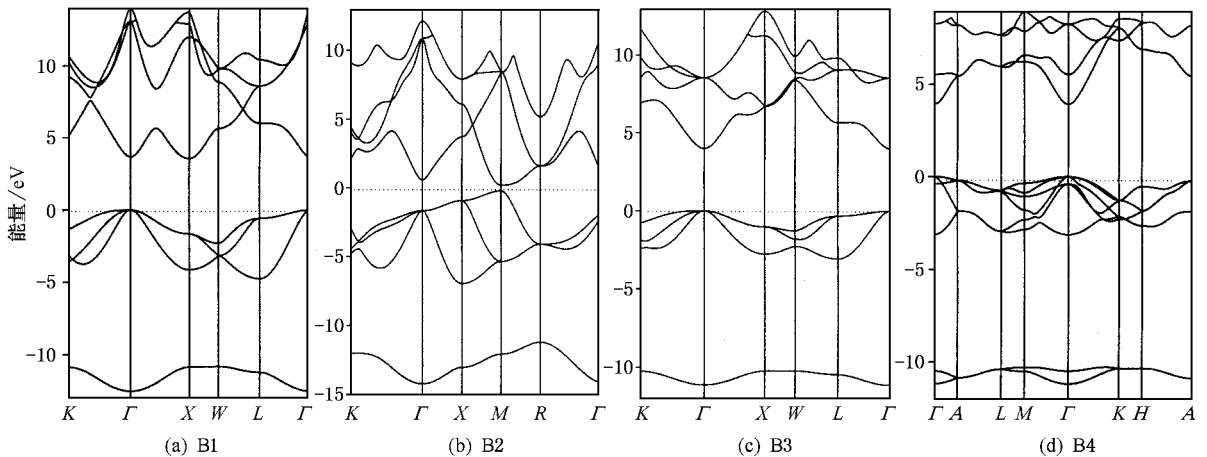


图3 能带结构图(费米能级位于能量为 0eV 处)

底位于 X 点,属于间接带隙型半导体,与文献 [13, 5, 16, 17, 19—21] 结论一致.其带隙宽度值为 3.61eV,与最新实验文献 [23] 结果符合较好,误差值低于 21.5%;比 HF^[20], TBLMTO^[11], FPLMTO^[3], LAPW^[16, 19], FPLAPW^[5] 方法能给出更好的结果,具体数据见表 3. HF 方法^[20] 给出结果为 6.5eV,比实验值偏高,这种方法在计算能带上显得要粗糙一些;其余 TBLMTO^[11], FPLMTO^[3], LAPW^[16, 19], FPLAPW^[5] 方法所得值基本都在 2.7eV 附近,结果明显比实验估计值偏低,主要是交换-关联使用 LDA 近似导致了过低估计带隙值约 30%—50%^[11].用 DFT-LDA 方法获得的基本带隙值通常也会低估带隙值 30%^[5].文献

[21] 采用第一性原理 OLCAO 方法给出了更好的带隙宽度值 4.59eV,与实验值符合得很好.对 B2 构型,到目前为止,还未见理论和实验报道其能带结构,我们计算得到它为直接带隙型材料,带隙宽度值为 0.42eV.对 B3 构型,价带顶和导带底均位于 Γ 点,是直接带隙型半导体材料,这与文献 [3, 5, 9] 结论一致,但文献 [1] 认为它是间接带隙型半导体材料.计算得到的带隙宽度值为 3.98eV,与实验结果符合较好,误差在 11.6% 以内.文献 [5] 采用 FPLAPW 方法,计算误差为 25%,文献 [9] 的结果误差也在 24% 以内,这说明我们所采用的方法能很好地描述该类化合物的能带结构. B4 构型的价带顶和

导带底都位于 Γ 点,也是直接带隙型材料,与文献 [3]一致。到目前为止,只有文献 [3]报道了 MgS 晶体 B4 构型的能带结构,但未具体给出其带隙宽度值。

从上面讨论可知,用 DFT-GGA 方法得到的结果在大多数情况下相对其他计算方法与实验值符合得更好。总的来说,带隙宽度的实验值明显比理论值大很多,可能是由于理论计算中没有使用投影态密度的缘故^[23]。将四个相的能带结构进行比较可发现,B1 构型的晶体是间接带隙型半导体,而 B2、B3 和 B4 构型的晶体则是直接带隙型材料,其中 B3 相的带隙宽度值最大,B2 相的带隙宽度值最小。

表 3 MgS 的能带宽度

MgS 构型	带隙宽度/eV	带隙宽度 (计算) eV	带隙宽度 (实验) eV
		2.208 ^[5]	
		2.6 ^[19]	
B1 构型 (Γ -X)	3.61	2.657 2.76 ^[31] 2.7 ^[16] 4.59 ^[21] 6.5 ^[17 20]	(5.27-5.47) ^[22] 4.6 ^[23]
B2 构型 (M-M)	0.42		
B3 构型 (Γ - Γ)	3.98	3.371 ^[5] 3.42 ^[9]	4.5 ^[18]
B4 构型 (Γ - Γ)	3.96		

2.3.2. 态密度分析

此外,我们还计算了 MgS B1 构型的总态密度和部分态密度,如图 4。从图 4 可以看出,总态密度和部分态密度图非常相似,呈现三个区域,其价带较宽。高能级价带宽度约为 6.06eV。

低能级价带部分主要由 S 原子的 3s 轨道贡献,高能级部分主要由 S 原子的 3p 轨道贡献,这与大部分理论分析^[1 3 5 20]一致,并且与文献 [23]分析也相

同。导带的低能级部分主要由 Mg 的 3s 和 3p 轨道贡献,这与文献 [5]完全一致。文献 [3]认为低能级导带部分主要由 Mg 的 3s 轨道贡献,与我们的结果略有不同。文献 [19]认为导带主要由 S 的 4s 和 3d 轨道贡献,价带顶并不是由 S 的 3s 轨道,而是由 S 的杂化 3p 轨道贡献;在导带最低处 Γ 点呈现出 S 的 4s 轨道特征,在导带底部 X 点明显由 S 的 3d 轨道贡献,这与我们的计算结果及其他所有结论都不一致,可能是由于所采用理论方法和基组不同而引起的。

另外,对于 B2、B3 和 B4 构型,它们的总态密度和部分态密度图与 B1 构型非常相似,高能级价带宽度分别为 11.52eV、4.24eV、4.24eV。可见,B2 构型的这种晶体价带很宽,MgS 晶体正是由于具有较大的价带宽度而呈现出半导体的特性,是一种宽带隙半导体材料,有着众多的潜在用途。他们的低能级价带部分也是主要由 S 原子的 3s 轨道贡献,高能级部分主要由 S 原子的 3p 轨道贡献,与大部分理论分析^[1 3 5 20]一致,并且也与文献 [23]分析也相同。

3. 总 结

采用基于 DFT 基础上的第一性原理赝势平面波方法对 MgS 晶体四种构型(B1、B2、B3、B4)的体相性质进行了系统研究。即研究了 MgS 晶体四种构型的平衡晶格常数 a_0 、体积模量 B_0 及体积模量对压力的导数 B' 、晶胞构型转化、态密度分布和能带结构。结果显示 B1 构型具有最大的体积模量,它属于间接带隙型半导体材料,其余三种构型属于直接带隙型材料。对 B1、B3、B4 三种构型的态密度图呈现大致相同的形状。在压力不超过 200.3GPa 时,B1 构型的 MgS 晶胞是最稳定的,当压力大于该值时,会发生 B1 构型到 B2 构型的转化。

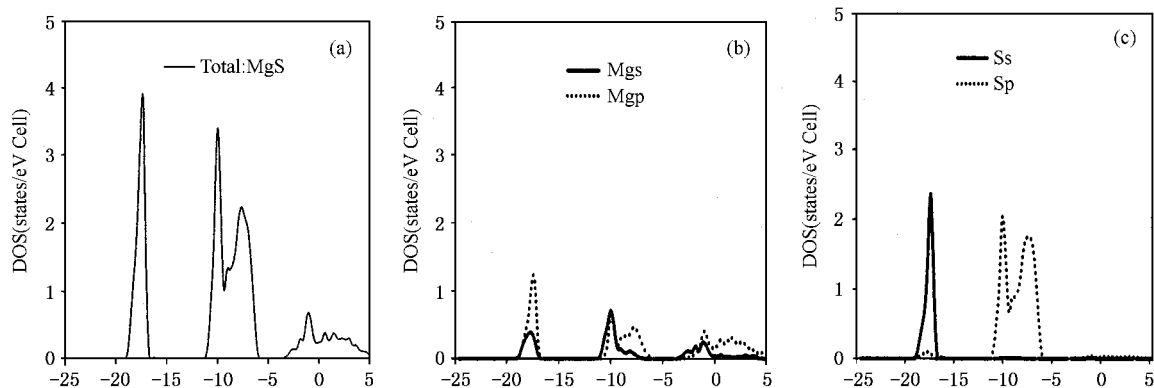


图 4 MgS B1 构型的总的和部分态密度 ((a)MgS (b)Mg (c)S; 费米能级在能量为 0eV 处)

- [1] Kalpana G , Palanivel B , Thomas R M *et al* 1996 *Physica B* **222** 223
- [2] Lichanot A , Dargelos A , Larrie C *et al* 1994 *Solid State Commun.* **90** 189
- [3] Rached D , Benkhetou N , Soudini B *et al* 2003 *Phys. Stat. Sol (b)* **240** 565
- [4] Sun-Ghil Lee and Chang K 1995 *J. Phys. Rev. B* **52** 1918
- [5] Drief F , Tadjer A , Mesri D *et al* 2004 *Catalysis Today* **89** 343
- [6] Wyckoff R W G 1963 *Crystal Structure* (New York : Wiley)
- [7] Wolverson D , Bird D M , Bradford C *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 113203
- [8] Bradford C , O'donnell C B , Urbaszek B *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195309
- [9] Rabah A M , Abbarb B , Al-Douri Y *et al* 2003 *Material Science and Engineering B* **100** 163
- [10] Okuyama H , Nakano K , Miyajima T *et al* 1991 *J. Appl. Phys.* **30** L1620
- [11] Shirley E , Andrew C , Randall L *et al* 1996 *J. Phys. : Condens. Matter* **8** 8251
- [12] Prafulla J , Umesh K S , Sankar P S *et al* 1998 *J. Phys. Chem. solids* **59** 599
- [13] Pandey R and Sutjianto A 1994 *Solid State Commun.* **91** 269
- [14] Froyen S , Wei S H and 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 *et al* 1992 *Phys. Stat. Sol (b)* **174** 289
- [17] Pandey R , Lepak P and Jaffe J E 1992 *Phys. Rev. B* **46** 4976
- [18] Cardona M and Harbcke G 1965 *Phys. Rev. A* **137** 1467
- [19] De Boer P K and De Groot R A 1998 *J. Phys. : Condens. Matter* **10** 10241
- [20] Pandey R , Jaffe J E and Kunz A B 1991 *Phys. Rev. B* **43** 9228
- [21] Ching W Y , Gan F and Huang M Z 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1596
- [22] Suzuki H , Nashiki H , Hoshiyama M *et al* 1997 *Nonlinear Opt.* **18** 227
- [23] Kravtsova A N , Stekhin I E and Soldatov A V 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134109
- [24] Yang C , Xue W D , Li Y R *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2268
- [25] Zhang Y , Tang C Q and Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 868
- [26] Chen L J , Hou Z F , Zhu Z Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2229
- [27] Perdew J P 1991 in *Electronic Structure of Solids* (Berlin : edited by P. Ziesche and H. Eschrig Academic Verlag) p11
- [28] Peiris S M , Campbell A J and Heinz D L 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 413
- [29] Moruzzi V L , Janak J F and Williams A R 1978 *Calculated Electronic Properties of Metal* (New York : Pergamon)
- [30] Paxton A T , Methfessel M and Polatoglou H M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 8127
- [31] Van Camp P E , Van Doren V E *et al* 1995 *Phys. Status. Solidi B* **190** (1) 193
- [32] Okuyama H , Nakano K *et al* 1992 *J. Cryst. Growth* **117** 139
- [33] Konczewicz L , Bigenwald P , Cloitre T *et al* 1996 *J. Cryst. Growth* **159** 117
- [34] Kimijima H , Kitagawa M *et al* 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 432
- [35] Uesugi K , Obinata T , Kumano H *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 844

Density functional theory investigation on structural properties of MgS crystal^{*}

Chen Zhong-Jun¹⁾ Xiao Hai-Yan²⁾ Zu Xiao-Tao^{1)†}

¹⁾(Department of Applied Physics , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China)

²⁾(International Center for Material Physics , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China)

(Received 9 March 2005 ; revised manuscript received 11 April 2005)

Abstract

We have systematically studied the structural and electronic properties of MgS crystal by means of accurate first principle calculations. Our results show that this crystal has indirect band gap in the B1 structure and direct band gap in the B2 ,B3 and the B4 structures. Energy band width of the B2 structure is the smallest. When the pressure is below 200.3GPa , the B1 structure of MgS crystal is most stable. Above 200.3GPa this compound would undergo a structural phase transition from the relatively loose NaCl structure to the more dense CsCl atomic arrangement .

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

PACC : 7115H , 7280E , 7125T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10376006)and by Program for New Century Excellent Talents in University .

[†]E-mail : xtzu@uestc.edu.cn .