

高压下 ZnSe 的电子结构和光学性质*

季正华¹⁾ 曾祥华^{1)†} 胡永金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)

(2007 年 11 月 14 日收到, 2007 年 11 月 16 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, 利用第一性原理计算了不同的压强下 ZnSe 晶体闪锌矿结构, 得到了它的平衡晶格常数、总能量、电子态密度分布、能带结构、光反射与吸收系数等性质, 详细讨论了高压下 ZnSe 的电子结构, 并且结合实验结果定性地分析了高压下的光学性质.

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

ZnSe 是 II-VI 族半导体材料中一种重要的半导体材料, 它有闪锌矿和纤锌矿两种不同的结构, 有着非常宽的带隙, 具有优良的电光特性和广泛的应用前景, 得到了人们的广泛关注^[1-5]. John^[6]先采用同步辐射源测定了温度 $90\text{ K} < T < 400\text{ K}$, 声子能量在 $0.6\text{--}30\text{ eV}$ 的反射谱, 并且运用克喇末-克朗尼格色散关系给出了合理解释. Bevilacqua 等人^[2]系统研究了 V^{2+} 掺杂 ZnS 和 ZnSe 的 Jahn-Teller 效应及发光光谱. 与此相类似的另一种半导体 ZnS 材料, 其高压下的特性也有不少的报道, 如 Chang 和 Brasch^[7]用超声波穿透的实验方法测量出了状态方程, 用 Hartree-Fock 的方法计算了 ZnS 晶体的参数随着压强的变化情况^[8]等. 但有关高压下 ZnSe 的晶体参数、态密度、能带结构、电荷转移情况和光学性质的变化情况鲜见报道, 研究该晶体的电子结构和光学性质的高压性能, 可为半导体新材料的开发提供理论依据和实验指导. 我们曾采用基于平面波赝势方法(PWP)从头计算方法, 研究了高压下闪锌矿结构 ZnS 的电子结构, 得到了满意的结果^[9]. 因此在本文我们继续采用 PWP 方法研究 ZnSe 闪锌矿结构高压下的电子结构, 同时还将研究其光学性质.

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

$$E_i(\rho) = \sum_i \phi_i \left[\frac{-\nabla^2}{2} \right] \phi_i + \int \rho(r_1) [E_{xc}[\rho(r_1)] + \frac{V_\epsilon(r_1)}{2} - V_N] + V_{NV}, \quad (1)$$

对(1)式变分求极小值, 可导出多原子体系的 Kohn-Sham 方程

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

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^[10]是利用均匀电子气的电荷密度函数 $\rho(r)$ 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贡献, 其表达式用文献 [11, 12] 中提出的广义梯度近

* 江苏省科技项目(批准号: BG2007026)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn

似修正

$$E_{\text{ex}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r (\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}). \quad (4)$$

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

$$\phi_i(r) = e^{ik \cdot r} \sum_g C_i^k(g) e^{ig \cdot r}, \quad (5)$$

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

闪锌矿结构 ZnSe 类似于金刚石结构,每个晶胞中包含四个 Zn 原子和四个 Se 原子,其空间群为 $F-43M(216)$,在体对角线的 $1/4$ 处为 Se 原子,八个角和六个面心为 Zn 原子.本文基于平面波(PWP)从头计算方法,对闪锌矿结构的 ZnSe 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^[13]来描述,为确保计算速度并能满足足够的精度,本文计算 ZnSe 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 0.03 eV/nm,能量的收敛标准是 1.0×10^{-5} eV/atom.本文计算由 CASTEP^[14]量子力学模块完成,参与计算的价态电子 Zn 为 $3d^{10}4s^2$, Se 为 $4s^24p^4$.

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构优化

图 1 给出了晶格参数(这里指原胞边长)随着压强变化的关系图,从图中可以看出,在没有外界压强的情况下,晶格参数为 4.0033 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$),与实验和理论值相符^[15],随着压强的增大,晶格参数是逐渐减小的.图 2 给出了 Zn—Se 的键长随着压强的变化关系,在没有外界压强的情况下,几何优化后的 Zn—Se 键键长为 2.4515 \AA ,Zn—Se 键的键长也随着压强的增大而变短.这主要是因为在外界压强的作用下,晶格参数和 Zn—Se 键因晶体处于压缩状态而变短.图 3 给出了每个 ZnSe 的总能量随着压强变化的关系图,表 1 则给出了能量与压强关系的多项式拟合参数.我们可以看出,从 0 GPa 到 100 GPa 总能量几乎是随着压强线性增大的,因此拟合参数 b_2 远小于 b_1 .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.纵观图 1、2、3 可以看出从 0 GPa 到 20 GPa 晶格参数、Zn—Se 键长及总能量的变化率较大,而从 20 GPa 到 100 GPa 的变化率稍小,从而反映出 ZnSe 晶体在不同压强下的抗压性,这也与下面 ZnSe 的电子态密度中轨道重叠结果相符合.

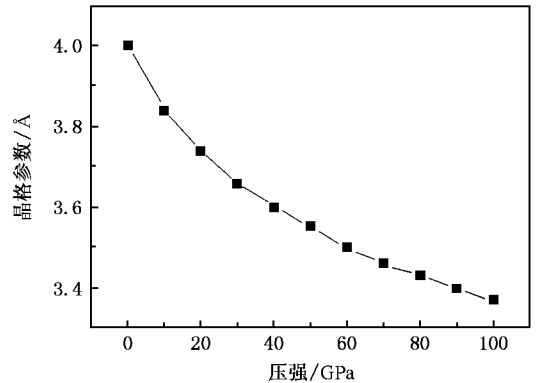


图 1 ZnSe 在不同压强下的晶格参数图

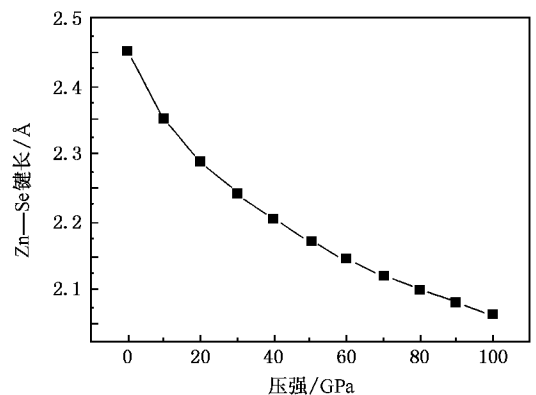


图 2 Zn—Se 在不同压强下的键长

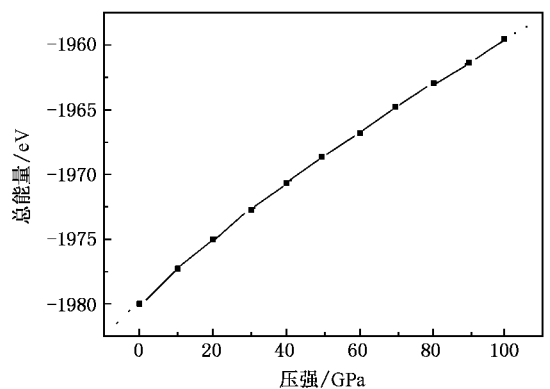


图 3 ZnSe 在不同压强下的总能量图(实线为计算值,虚线为拟合曲线)

表 1 能量随压强变化的多项式拟合参数

$E = a + b_1 p + b_2 p^2$		
参数	数值	误差
a	-1979.8327	0.074
b_1	0.24886	0.003
b_2	-4.67×10^{-4}	3.32×10^{-5}

3.2. 电子结构

图 4 和图 5 分别给出了 ZnSe 晶体中的 Se 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。为了方便观察和处理, 我们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关系。由图中可以看出 0 GPa 时 Se 的 s 电子和 Zn 的 d 电子能带都较为狭窄, 显示出较强的定域性, 与其他价带内的能级间无明显相互作用。随着压强的增大, 分布在 $-12.05 \sim -12.65$ eV, 宽度约为 0.5 eV 的 Se 的 s 电子和分布在 -6.25 eV 附近的 Zn 的 d 电子都向低能量移动, 并且态密度峰分布增宽, 而压强增至 50 GPa 时, Zn 的 d 电子态密度峰发生了劈裂, 100 GPa 时, Se 的 s 电子分布在 $-15.15 \sim -16.15$ eV, 宽度约为 1.0 eV, Zn 的 d 电子分布在 $-7.55 \sim -10.05$ eV, 宽度约为 2.5 eV, 定域性程度都有所减弱。由图 4 中不难看出 0 GPa 时 Se 的 p 态出现了三个清晰的峰, 从低能量向高能量的方向看上去, 峰值依次增加, 表现出明显的非定域性。当压强逐渐增大时, 左边的那个峰在逐渐上升, 中间和右边的峰下降, 而且演化出越来越多的峰的现象。从整体上来看, Se 原子的 p 电子和 Zn 原子的 d 电子分布从 $-10 \sim 0$ 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 ZnSe 能够稳定存在的部分原因, 这些现象与 ZnS 的结果^[9]类似。外界压强所引起的态密度分布的改变可以理解为, 压强带来了更多的价键重叠和轨道杂化现象。从中还可以发现定域性电子与非定域性电子在外界压强增大下的不同行为: 定域性电子向低能量转移, 态密度峰分布增宽, 定域性减弱; 而非定域性电子态密度分布向低能量增宽, 态密度主峰向低能量过渡, 非定域性增强。

为了进一步分析高压对 ZnSe 的电子结构的影响, 图 6 给出了计算所得典型压强下的能带结构。从图 6(a) 中可以发现闪锌矿型 ZnSe 具有直接带隙结构, 其中 Γ 点的价带顶和导带低的位置以及能带色

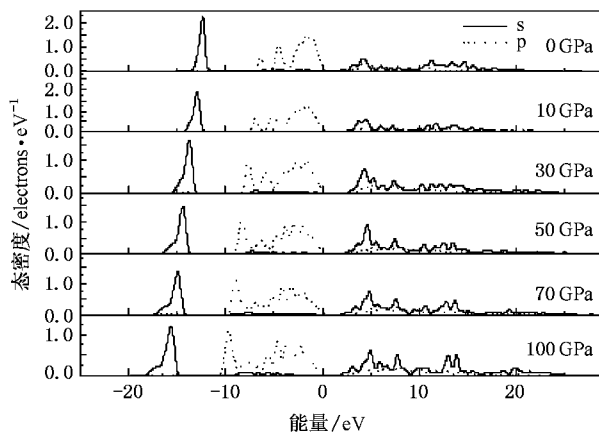


图 4 Se 原子的 s 电子和 p 电子在外界压强 0 GPa, 10 GPa, 30 GPa, 50 GPa, 70 GPa, 100 GPa 态密度图

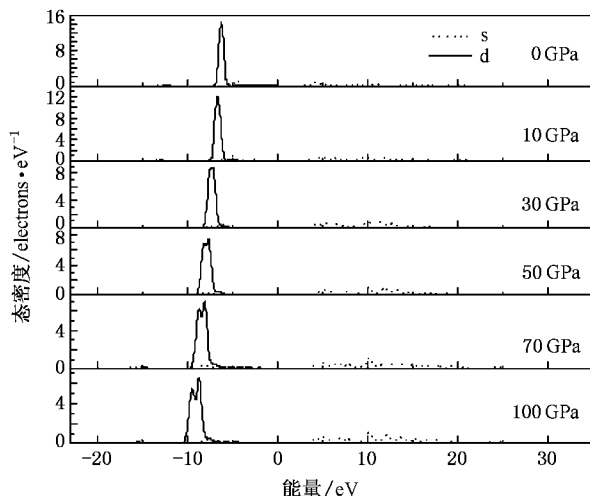


图 5 Zn 原子的 s 电子和 d 电子在外界压强 0 GPa, 10 GPa, 30 GPa, 50 GPa, 70 GPa, 100 GPa 态密度图

散特征与文献 [4, 16, 17] 一致。直接带隙为 1.37 eV, 与 Oleg 等人^[18]采用 LDA 近似计算结果 1.45 eV 相符, 但比实验测量值^[18]2.82 eV 偏小, 这是因为我们采用的 DFT 理论中著名的能级偏小现象所导致^[19]。从图 4 5 (a)~(f) 中可以看出 ZnSe 的导带低主要来自 Zn 的 4s 轨道, 而价带主要有三个明显的区域, 上价带主要来自 Se 的 4p 轨道, 中间 $-8.0 \sim -10.0$ eV 的价带的能级变化较为平缓, 这归因于 Zn 的 3d 轨道的全满结构, 价带低则主要由 Se 的 4s 电子贡献。价带相对于导带来说, 能级变化相对平缓, 导带低要比价带顶发散, 这导致价带空穴要拥有较大的有效质量。当压强逐渐增大, 能带结构的色散关系没有发生深刻改变, 导带的能级也没有明显移动, 价带能级却向低能级方向平均移动了约 4.1 eV, 这一移

动由态密度图可以得到解释。Zn 的 3d 和 Se 的 4s、4p 电子都向低能量方向发生了移动。带隙的变化最为明显。随着压强的增大，直接带隙逐渐减小，间接带隙逐渐增大。图 7 给出了带隙随着压强的变化关系。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。压强增加到 26.5 GPa 时，电子开始从 Γ 处竖直方向跃迁向非竖直方向跃迁转变，直接带隙半导体逐渐变成了间接带隙半导体，临界压强为 26.5 GPa。

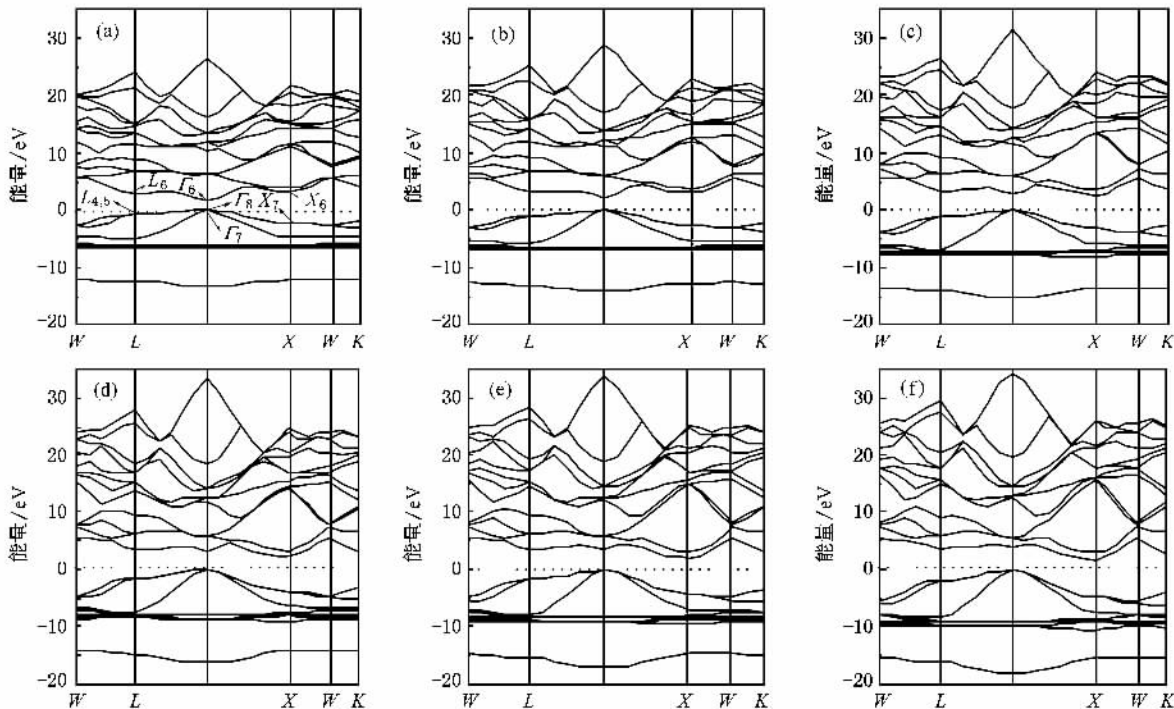


图 6 外界压强 0 GPa (a), 10 GPa (b), 30 GPa (c), 50 GPa (d), 70 GPa (e), 100 GPa (f) 时 ZnSe 能带图

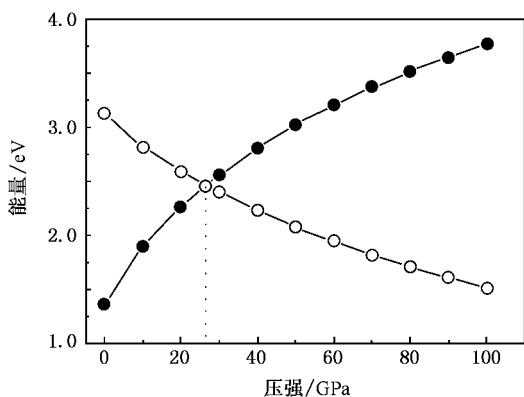


图 7 直接带隙 (实心点) 和间接带隙 (空心点) 随压强变化关系图

3.3. 光学性质

电磁波在介质中传播，当需要考虑吸收的影响时，介电函数要用复数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述。其中 $\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2$, $\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$ ，可以用 ϵ_1, ϵ_2 描述晶体的光学性质，也可以用

n, k 来描述光学性质，二者是等价的^[20]。利用 Kramers-Krönig 关系，可以推导出晶体的介电函数的虚部、实部、吸收系数、反射系数等。具体推导过程参阅文献 [20, 21]，这里只给出与我们计算有关的内容。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{s\epsilon_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (6)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (7)$$

其中 p 为积分的主值 $p \int_0^\infty \equiv \lim_{\delta \rightarrow \infty} \left(\int_0^{\omega-\delta} + \int_{\omega+\delta}^\infty \right)$,

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (8)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\epsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c}, \quad (9)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (10)$$

图 8 和图 9 分别给出了在不同压强下光反射系数与光吸收系数与能量的关系。从图 8(a) 中可以看出，0 GPa 时 ZnSe 的光反射系数在 0—10 eV 能量范

围主要有 3 个峰,峰 1 能量约为 3.47 eV,来自于 $L_{4,5}$ 与 L_6 间跃迁,峰 2 能量约为 6.04 eV,来自于 X_7 与 X_6 间的跃迁,峰 3 约为 9.04 eV,来自于 Se 4p 轨道与 Zn 4s 轨道在高对称点 W 上的直接跃迁.在峰 3 的右侧存在一个宽度约为 4.2eV 的台阶 t . 反射系数与能量的关系在 ≤ 6 eV 和 ≥ 15 eV 的区域与实验值符合得很好,而在 6—15 eV 区间 GGA 近似方法计算的反射系数偏大,但能准确反映随能量变化关系,这与 Karazhanov 等^[4]的结果相符.随着外界压强的增大(图 8(a)–(f)),反射峰出现了明显的几个变化:1)所有反射峰存在向高能区移动的趋势,并且反

射系数缓慢增大,这是能带中的禁带宽度增大的缘故.2)峰 1 逐渐消失,峰 2 向右移动,峰值逐渐增大,而排斥峰 3,致使峰 3 的右移峰值减小.这一现象由各个峰的激发机理可以解释,从图 6 中可以看到压强增大时, L_6 与 $L_{4,5}$ 间,高对称点 W 上的禁带宽度显著增大, X_7 与 X_6 间禁带宽度也有所增加,最重要的是晶体由直接带隙向间接带隙转变, X_6 转变为导带低,从而深刻影响反射系数.3)台阶 t 发生了振荡行为,从图 4 中易得,这是 Se 的 4s 电子的局域性程度下降,带宽增大所致.

从图 9(a)可以看出,本征吸收区位于紫外区,

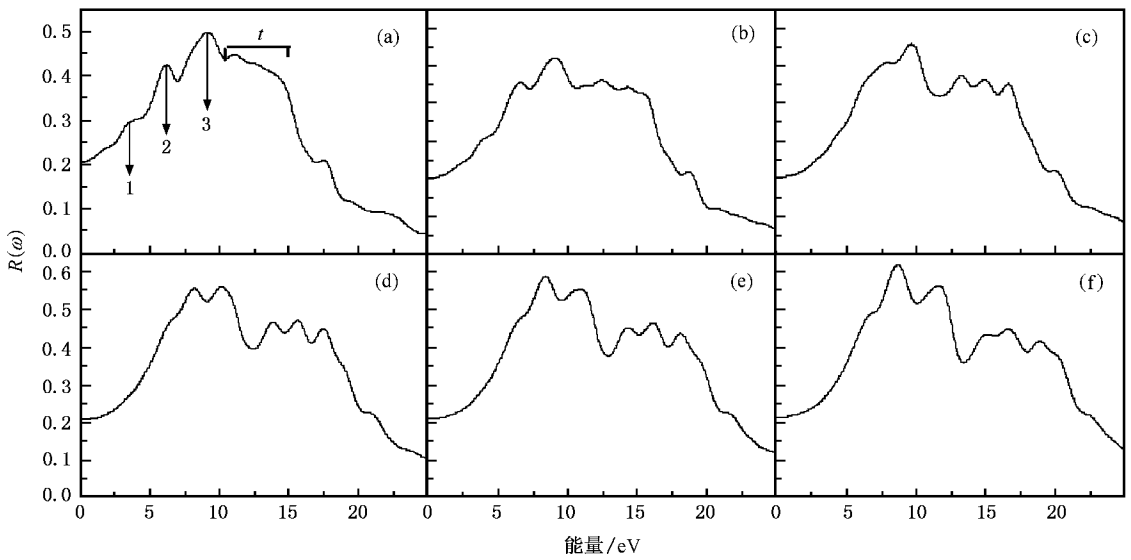


图 8 外界压强 0 GPa(a),10 GPa(b),30 GPa(c),50 GPa(d),70 GPa(e),100 GPa(f)时 ZnSe 反射谱

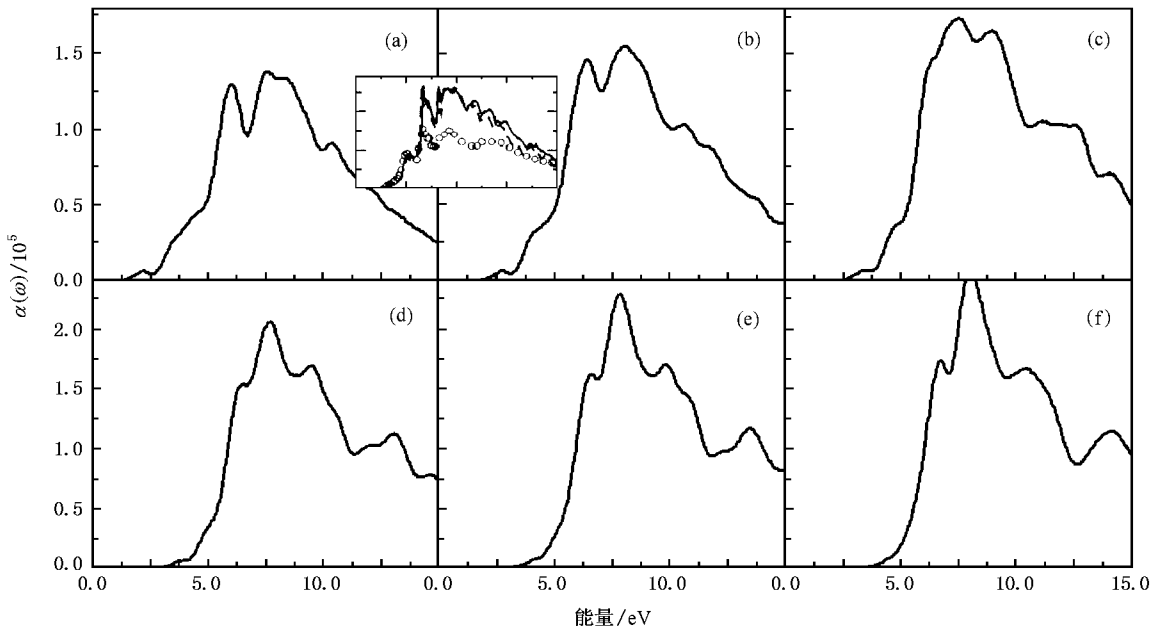


图 9 外界压强 0GPa(a),10 GPa(b),30 GPa(c),50 GPa(d),70 GPa(e),100 GPa(f)时吸收谱(其中插图为文献[4,22]的结果)

对应于价带电子吸收光子跃迁至导带,产生电子-空穴对,其吸收系数高达 10^6 cm^{-1} ,其吸收边为 1.37 eV,位置与带隙宽度对应.计算结果实验^[2]及理论计算^[4]都符合得很好.随着压强的增大,吸收谱呈现出几个特点:1)本征吸收区的位置没有发生显著移动,约位于 5.0—10.0 eV,但吸收系数明显增大.这说明将产生更多的电子-空穴对,有助于提高了 ZnSe 的光电性能.2)吸收边向高能端移动了约 2.4 eV,这是直接带隙宽度增大所致.3)外界压强变为 50 GPa 时(图 9(d)),能量约为 7.6 eV 处出现较强的吸收主峰,并且有增强的趋势,我们认为这是 Zn 3d 与 Se 4p 重叠轨道的跃迁行为所致,由图 9(d)可以得到证实.

4. 总 结

利用密度泛函理论体系下的平面波赝势方法

(PWP)和广义梯度近似(GGA)方法,对闪锌矿结构的半导体 ZnSe 在从 0 GPa 到 100 GPa 高压下的态密度、能带结构及光学性质进行了计算研究.计算结果表明:晶体参数、Zn—Se 键长、总能量以及态密度随着压强的变化,与我们先前计算^[9]的 ZnS 的变化趋势具有共同特点:晶格常数和键长在不断变小,总能量不断升高,Zn 原子和 Se 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.26.5 GPa 是直接带隙半导体变成间接带隙半导体的临界点.在此基础上,结合能带结构,研究了 ZnSe 的反射谱与吸收谱随着压强增大发生的变化,我们发现可以通过施加外界压强改变 ZnSe 晶体的光电性能.我们的计算结果可能对高压下 ZnSe 的实验及材料设计有所帮助,这也是适应高压物理学和地球物理学的需要.

- [1] Manuel C, Ruprecht H 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2605
- [2] Bevilacqua G, Martinelli L, Vogel E E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 1553381
- [3] Fazzio M, Caldas J, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3430
- [4] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Svensson B G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155104
- [5] Jiang 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]
- [6] John L F 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3810
- [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] Hu Y J, Cui L, Zhao J, Teng Y Y, Zeng X H, Tan M Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4079 (in Chinese) [胡永金、崔磊、赵江、滕玉永、曾祥华、谭明秋 2007 物理学报 **56** 4079]
- [10] Ceperley D M, Alder B 1980 *J. Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [11] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [12] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [13] Perdew J P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [14] 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. Matter*, **14** 2717
- [15] *Inorganic Crystal Structure Database* (Gmelin Institut, Karlsruhe, 2001)
- [16] Lambrecht W R L, Rodina A V, Limpijumng S, Segall B, Meyer B K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 5207
- [17] Vogel D, Krüger P, Pollmann J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 316
- [18] Oleg Z, Angel R, Blasé X, Marvin L C, Steven G Louie 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10780
- [19] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐容锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [20] Huang K, Han R Y 1988 *Solid-State Physics* (Beijing: Hep. Press) p438 [黄昆 1988 固体物理学(北京:高等教育出版社)第 438 页]
- [21] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing Science Press) p76 [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质(北京:科学出版社)第 76 页]
- [22] *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information*, edited by Adachi S (Kluwer Academic, Boston, 1999)

Electronic structure and optical properties of ZnSe under high pressure^{*}

Ji Zheng-Hua¹⁾ Zeng Xiang-Hua^{1)†} Hu Yong-Jin¹⁾ 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 14 November 2007 ; revised manuscript received 16 November 2007)

Abstract

We have calculated the electronic structure and optical properties of zinc blende structure ZnSe under different high pressure by means of plane wave pseudo-potential method (PWP) with generalized gradient approximation (GGA) in this paper. The total energy, density of state, energy band structure, and optical absorption and reflection properties under high pressure are calculated. Furthermore, we analyzed the change of electron structure, band structure and optical properties under high pressure using the results of experiment and theory.

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

PACC : 7115J, 7120H, 6250

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (Grant No. BG2007026).

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