

ZnS 结构相变、电子结构和光学性质的研究*

李建华¹⁾ 崔元顺^{1)†} 曾祥华²⁾ 陈贵宾¹⁾

1) (淮阴师范学院物理与电子电气工程学院, 淮安 223001)

2) (扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2012年6月18日收到; 2012年12月3日收到修改稿)

运用第一性原理平面波赝势和广义梯度近似方法, 对闪锌矿结构 (ZB) 和氯化钠结构 (RS) ZnS 的状态方程及其在高压下的相变进行计算研究, 分析相变点附近的电子态密度、能带结构和光学性质的变化机理. 结果表明: 通过状态方程得到 ZB 相到 RS 相的相变压强值为 18.1 GPa, 而利用焓相等原理得到的相变压强值为 18.0 GPa; 在结构相变过程中, sp^3 轨道杂化现象并未消失, RS 相 ZnS 的金属性明显增强; 与 ZB 相 ZnS 相比, RS 相 ZnS 的介电常数主峰明显增强, 并向低能方向出现了明显偏移, 使得介电峰向低能方向拓展, 在低能区电子跃迁大大增强.

关键词: 硫化锌, 相变, 电子结构, 光学性质

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.66.Hf, 91.60.Hg

DOI: 10.7498/aps.62.077102

1 引言

近年, 晶体结构高压相变的研究已经成为一个重要的研究领域, 随着高压实验技术水平的提高, 特别是金刚石压砧技术 (DAC) 的广泛应用, 使得人们对高压结构相变机理有了更进一步的认识^[1,2]. 对于 II - VI 族的一种重要半导体材料 ZnS, 由于其在电学、磁学、发光学等方面具有许多优异的性能, 在电子学、光电子器件、电子真空镀膜等领域有着巨大的应用前景, 高压下闪锌矿结构 ZnS 的稳定性及其相变问题等已引起了人们的广泛关注. 早期, Driekamer 等^[3] 在实验上发现, 从闪锌矿结构到氯化钠结构的相变压强值为 24.5 GPa; 之后通过 X 射线散射实验, 得到相变压强为 18.5 GPa^[4]. 最近, Panet 等^[5] 采用能量色散 X 射线技术发现相变压强为 16.0 GPa. 在理论计算上, Jaffe 等^[6] 利用 Hatree-Fork 原子轨道线形组合理论发现相变压强为 16.1 GPa; 而 Gangadharan 等^[7] 使用 TB-LMTO 方法研究发现, 从闪锌矿到氯化钠结构相变发生在 15.5 GPa 附近; 最近, Miao 等^[8] 利用 Troullier-

Martins 赝势^[9] 结合局域密度近似 (LDA) 方法, 发现从闪锌矿到氯化钠结构的相变压强为 14.5 GPa. 虽然化合物半导体材料 ZnS 在高压下的性质已得到了一定的理论和实验研究, 但迄今为止, ZnS 闪锌矿结构 (ZB) 到氯化钠结构 (RS) 相变点的压强仍存在分歧意见; 与此同时, ZnS 高压条件下的一些基本问题仍未完全解决, 例如: 包括相变点压强、晶体几何结构、电子结构、光学性质等, 尤其是对相变点附近的电子结构、光学性质的变化鲜见报道. 我们曾用第一性原理方法成功研究了高压下 ZnS 电子结构的变化规律等^[10,11], 本文将继续运用平面波赝势 (PWP) 方法, 着力研究 ZnS 闪锌矿结构到氯化钠结构相变问题, 同时进一步探讨材料在相变点附近的电子结构和光学性质的变化机理.

2 计算方法和模型

本文基于第一性原理平面波赝势方法, 对闪锌矿结构 (ZB) 和氯化钠结构 (RS) ZnS 的状态方程及其在高压下的相变进行计算研究, 交换 - 关联能用广义梯度近似 (GGA)^[12] 来描述. 为了确保计算速

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174101)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2011411)、淮安市科技支撑计划项目 (批准号: HAG2011006) 资助课题.

† 通讯作者. E-mail: cys571015@hytc.edu.cn

度并能满足足够的精度, 本文对闪锌矿结构和氯化钠结构 ZnS 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 1.0×10^{-5} eV/atom. SCF 的收敛标准是 2.0×10^{-6} eV/atom. 计算由 CASTEP^[13] 量子力学模块完成, 参与计算的价态电子是: Zn 为 $3d^{10}4s^2$, S 为 $3s^23p^4$.

3 计算结果和讨论

3.1 ZnS 基本性质及其状态方程

对 ZnS 闪锌矿 (ZB) 和氯化钠 (RS) 的两种结构, 首先分别选取它们一系列不同的晶格常数, 并通过 CASTEP 软件优化得出相应的总能量 E 和原胞体积 V , 然后借助 Murnaghan 状态方程^[14]

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B' + 1} + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'} + 1 \right]$$

计算和研究 ZnS 的基本性质, 其中 E_0 和 V_0 分别代表外界压强为零时每个 ZnS 单胞的总能量和体积,

B_0 为外界压强为零时的体模量, B' 为体模量对压力的一阶导数 dB/dp .

图 1 给出了不同结构下 ZnS 单胞能量随体积的变化 (闪锌矿结构和氯化钠结构单胞中均含有一个 ZnS 原胞), 其中不同形状的点代表本文计算值, 实线代表用 Murnaghan 状态方程拟合的曲线.

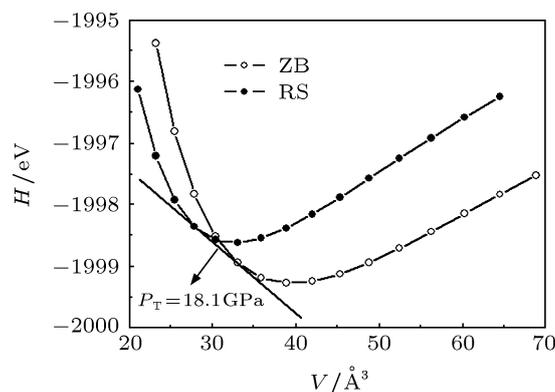


图 1 ZnS 原胞在不同结构下能量与体积的关系曲线

ZnS 在外界压强为零时的平衡晶格常数、体变模量 B_0 以及对压力的一阶导数 B' 列于表 1. 从表中可以看出, 本文计算结果与实验值符合较好. 将这些结果代入 Murnaghan 方程即可得到不同结构在平衡状态时的状态方程.

表 1 ZnS 两种结构的理论计算值与其他计算值和实验值比较

	闪锌矿 (ZB) 结构			氯化钠 (RS) 结构		
	本文计算值	文献 [15] 实验值	文献 [16] 计算值	本文计算值	文献 [15] 实验值	文献 [16] 计算值
$a/\text{Å}$	5.40	5.41	5.40	5.07	5.06	5.02
$B_0/\text{Å}^3$	69.90	78.00	83.20	87.84	103.60	104.40
B'	3.92	4.00	4.43	3.98	4.00	4.29

3.2 ZnS 从闪锌矿结构到氯化钠结构的相变

闪锌矿相 ZnS 的能量 - 体积关系曲线与氯化钠结构 ZnS 的能量 - 体积关系曲线存在一条公切线, 可以通过求这条公切线的斜率来得到这两个相的相变压强^[14]. 利用这种方法我们求得相变压强值为 18.1 GPa (见图 1); 在零温条件下, 我们也可以通过焓相等原理得到相变压强, 即 $H = E + P \cdot V$, 如果两种结构的焓相等, 相应的压强也相等, 则 ZnS 将发生结构相变. 在图 2 中, 我们通过计算给出了

两种结构 ZnS 的焓随着压强变化的关系图, 从图中可以看出 ZnS 从闪锌矿结构到氯化钠结构的相变压强值为 18.0 GPa. 以上两种结果与文献 [4] 报道的实验结果 18.5 GPa 十分接近.

3.3 ZnS 结构相变压强附近的电子结构

为了分析 ZnS 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 $P_T = 18.0$ GPa. 为了进行对比, 将 RS 相 ZnS 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 ZnS 体系一致. 图 3 给出了

ZB 相 ZnS 在压强为零时和两种结构 ZnS 在压强为 18.0 GPa 时的总电子态密度. 从图 3 中可以看出, ZB 相 ZnS 在压强为零时的电子能级有 3 组, 即在 -13.17 eV — -11.33 eV 的下价带, 主要来源于 S 原子的 3s 轨道能级, 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 -6.95 eV — 0 eV 的上价带, 主要来源于 Zn 原子的 3d 轨道能级和 S 原子的 3p 轨道能级, S 的 3p 轨道能级决定了价态顶的位置; 导带底的能带主要由 Zn 原子的 4s 轨道能级贡献而成, 但还有少量的 S 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较大的能隙, 说明 ZB 相 ZnS 是存在着较宽带隙的半导体材料. 随着外界压强的增大, ZB 相 ZnS 上价带的最高峰峰值有所降低, 并且向低能方向移动, S 原子的 3s 态与 Zn 原子的 3d 态都向低能方向移动, 并且能级宽度增大, 而导带底能级由于压强的增大而向高能方向发生偏移, 致使价带与导带间的能隙有所增大. ZnS 晶体由 ZB 相向 RS 相过渡时, 电子态密度的变化比较明显, 3 组电子态能级都向低能方向移动, 能级继续展宽, 价带顶往高能方向移动, 导带底往低能方向偏移, 致使价带与导带间的能隙明显减小. 为了研究其变化的原因, 我们分别计算了 Zn 原子和 S 原子的电子态密度, 图 4 和图 5 中分别给出了 ZB 相和 RS 相 Zn 原子和 S 原子电子态密度图. 从图 4 和图 5 中可以得到: 1) 对于 ZB 相和 RS 相 ZnS 在 -8.0 eV — 0 eV 价态部分, 均有相同能级的 Zn 原子的 s 态电子和 S 原子的 p 态电子分布在该区域, 这说明在 ZnS 从 ZB 相往 RS 相转变过程中 sp^3 轨道杂化现象依然存在, sp^3 轨道杂化现象并没有因为相变的原因而消失. 2) RS 相 ZnS 的各原子态密度

与 ZB 相 ZnS 相比带宽有所增加, 并向低能级方向移动, 而且态密度峰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, 使得能级产生重叠或交叉, 进而产生了新的态密度峰. 3) 主要由于 Zn 原子的

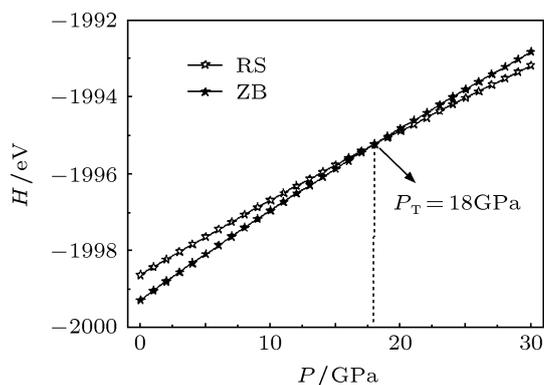


图 2 闪锌矿结构 ZnS 和氯化钠结构 ZnS 的焓随压强的变化

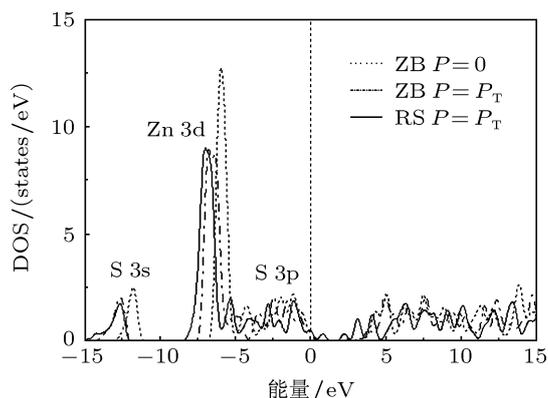


图 3 闪锌矿结构 ZnS 和氯化钠结构 ZnS 的总电子态密度分布

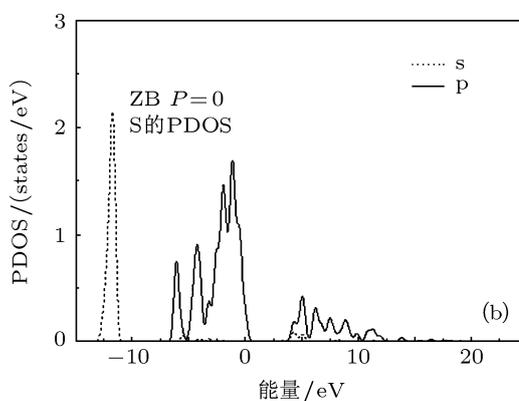
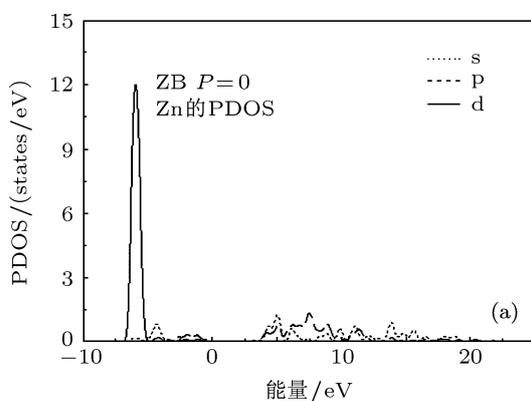


图 4 (a) ZB 相 ZnS 原子 Zn 的电子态密度图; (b) ZB 相 ZnS 原子 S 的电子态密度图

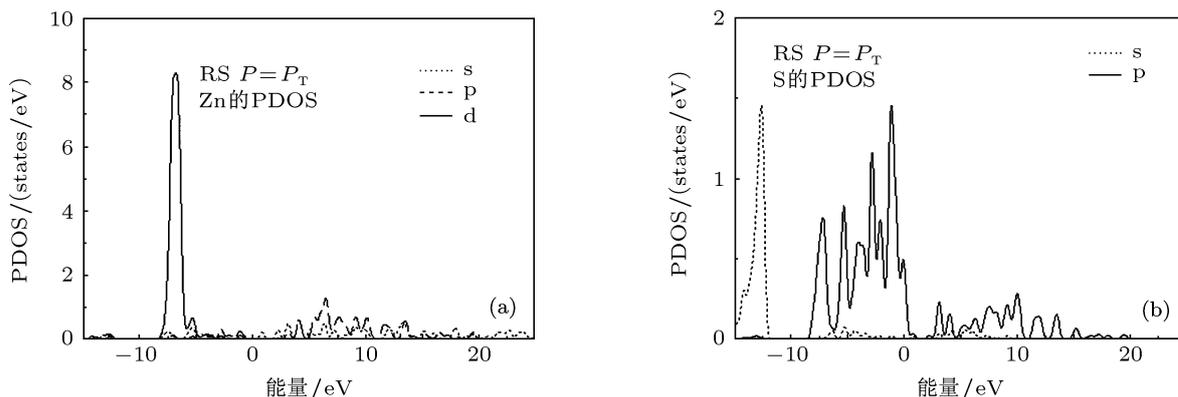


图5 (a) RS相 ZnS 原子 Zn 的电子态密度图; (b) RS相 ZnS 原子 S 的电子态密度图

s 态电子能级向低能级扩展和 S 原子的 p 态电子能级向高能级的展宽, 导致原先 ZB 相 ZnS 的导带底能级与价带顶能级几乎连在一起, ZB 相 ZnS 从典型的半导体材料向金属材料过渡, RS 相 ZnS 材料的金属性明显增强, 而 Zn 的 s 电子态和 S 的 p 电子态在 RS 相 ZnS 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 ZnS 沿布里渊区高对称点方向的能带结构图, 从图 6(a) 我们可以得到, 当没有施加外界压强时, 闪锌矿相 ZnS 是一种典型的直接带隙半导体, 在高对称点 G 处, 我们计算所得的禁带宽度为 2.34 eV, 与 Oleg 等^[17]采用 LDA 近似计算结果 2.37 eV 相符, 但比实验值^[17]3.78 eV 偏小, 其原因归结为 DFT 理论在基态下 GGA 方法对电子与电子之间的交换关联作用处理不足, 这也是采用该理论计算时普遍存在的现象^[18-21]. 对 ZnS 晶体而言, 主要是计算中过高地估计了 Zn3d 的能量, 造成 Zn3d 和 S3p 相互作用增大, 结果使价带带宽增大, 带隙偏低. 但这并不影响对 ZnS 电子结构的理论分析. 从图 6(b) 可以看出, 当压强增加到相变压强 18.0 GPa 的时候, 从 G 处电子垂直方向跃迁产生的直接带隙为 3.04 eV. 而对于 RS 相 ZnS 而言, 从图 6(c) 我们可以发现, 在 X 点附近, 有部分导带底能级已经越过费米面与价带顶能级之间发生交叠或具有相同的能量, 费米面附近导带与价带能级连续, 结合图 5 可知这主要是 Zn 的 s 电子态的贡献, 与 ZB 相 ZnS 相比, RS 相 ZnS 的金属性明显增强.

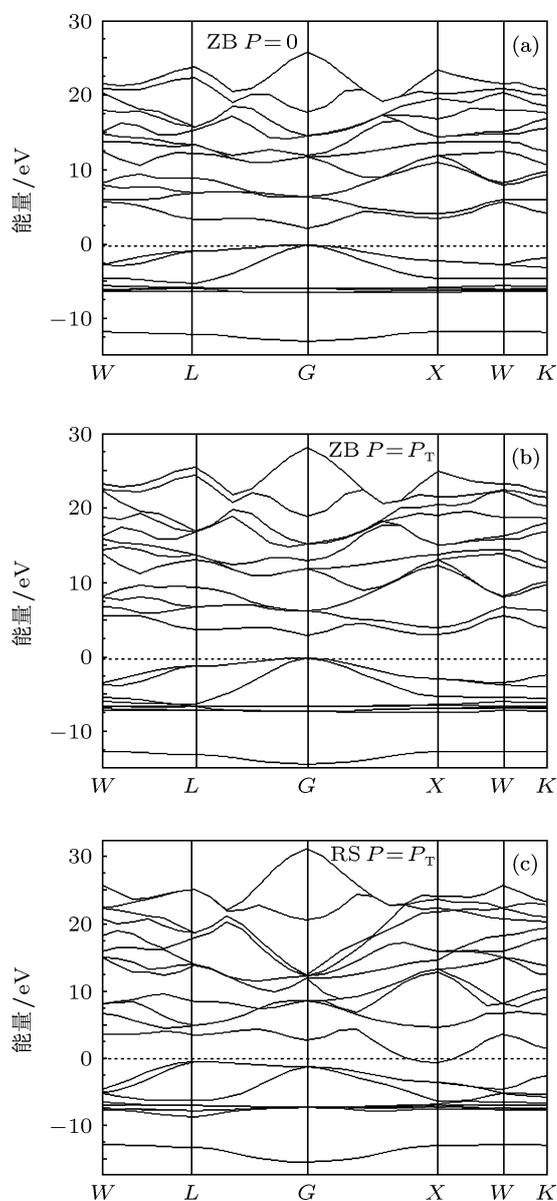


图6 ZnS 的能带结构图 (a) ZB 相 ZnS $P = 0$ GPa 的能带结构图; (b) ZB 相 ZnS $P = 18.0$ GPa 的能带结构图; (c) RS 相 ZnS $P = 18.0$ GPa 的能带结构图

3.4 ZnS 结构相变压强附近的光学性质

电磁波在介质中传播, 当需要考虑吸收的影响时, 介电函数为复数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, 其中 $\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$, 可以用 $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ 描述晶体的光学性质, 也可以用 n, k 来描述光学性质, 二者等价 [22]. 利用 Kramers-Krönig 关系, 可以推导出晶体的介电函数的虚部与实部、吸收系数与反射系数等 [22,23]. 与本文计算相关的结果为

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \cdot \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} |e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3K \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|e \cdot M_{V,C}|^2}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})] h^3} \cdot \frac{1}{[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K})]^3 - \hbar^2\omega^2}, \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda_0}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (5)$$

其中 C 和 V 分别为导带和价带, BZ 为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, $|e \cdot M_{CV}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, λ_0 是光在真空中的波长, ω 为角频率, $E_C(\mathbf{K})$ 和 $E_V(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级.

从介电函数虚部出发可以推导出复折射率、吸收系数、反射系数等光学常数, 因此介电常数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 反映了能级间电子跃迁所产生的光谱机理, 体系在较小波矢下对光场的线性响应由复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 决定 [24], 从某种意义上来说, 介电函数虚部比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 更容易同物理过程的微观模型及固体的微观电子结构联系起来 [25].

从图 7 中我们可以看出, 对于 ZB 相 ZnS 而言, 在外界压强为 0 GPa 时, 在 2.4 eV 附近存在着光波吸收阈值, 这一能量值与我们计算的带隙值 (2.34 eV) 相对应, 能量位置与带隙宽度的能量相对应. 光子能量大于 2.4 eV 的介电峰主要是由不同能级间电子跃迁产生的, 在能量大于 2.4 eV 能量范围

内主要存在五个介电峰, 介电峰位的分布与电子结构直接相关, 对照闪锌矿 ZnS 在压强为 0 GPa 的电子结构我们可以发现, 在能量值为 3.15 eV 附近的峰 1 主要来自 S3p 和 Zn4s 轨道间的跃迁, 能量为 4.84 eV 的峰 2 主要来自 S3p 和 Zn3d 轨道间的跃迁, 峰 3 能量为 5.99 eV 主要来自 Zn3d 和 S3s 轨道间的跃迁. 能量为 6.95 eV 的峰 4 和能量为 7.88 eV 的峰 5 主要来自上价带能级和导带低能级之间的跃迁.

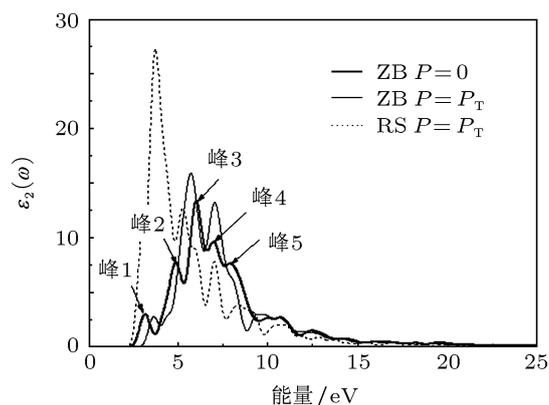


图 7 闪锌矿和氯化钠结构 ZnS 在相变压强下的介电函数虚部 ε_2

随着压强的增大, ZB 相 ZnS 体系介电函数的虚部 ε_2 主要存在以下变化: 1) 由于压强增加带隙增大的缘故, 介电函数的本征吸收边向高能方向移动. 2) 峰 1 并未消失, 强度有所降低并向高能方向发生了偏移, 峰 2 随着压强的增加最终消失, 介电主峰 3 的强度有所增加, 且峰位往低能方向出现了偏移, 峰 4 强度增加, 峰位几乎没有变化, 峰 5 由于压强的增加而逐渐被演化掉, 这些变化主要是由于压强的增大导致了 ZnS 各原子电子态分布出现了变化造成的.

而对于 RS 相 ZnS 而言, 体系介电函数虚部 ε_2 变化较为明显, 介电函数虚部主峰明显增强, 并向低能方向出现了明显偏移, 这主要是 ZB 相 ZnS 向 RS 相 ZnS 转变过程中, 从典型的半导体材料向金属材料过渡, 材料的金属性明显增强所致, 使得介电峰向低能方向拓展, 在低能区电子跃迁大大增加.

4 结论

本文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) 和氯化钠结构 (RS)ZnS 的状态方程及其在高压下的相

变进行了计算研究,详细分析了相变点附近的电子态密度、能带结构和光学性质的变化机理.基于计算结果,可以得到以下结论:

1. 通过对闪锌矿结构 (ZB) 和氯化钠结构 (RS)ZnS 的状态方程及其在高压下的相变的计算研究,结果表明:通过状态方程得到 ZB 相到 RS 相的相变压强值为 18.1 GPa,而利用焓相等原理得到的相变压强值为 18.0 GPa,这一计算结果与报道的实验结果符合得很好.

2. 对 ZnS 从 ZB 相到 RS 相的相变过程的总电子态密度、各原子的电子态密度、能带结构进

行分析,可以得出相变过程中 sp^3 轨道杂化现象并未消失,RS 相 ZnS 的金属性明显增强,由于对称性提升,电子能级扩展并发生重叠,Zn 的 s 电子态和 S 的 p 电子态在 RS 相 ZnS 的导电性能方面起主要作用.

3. 对两种结构 ZnS 相变点附近的光学性质进行分析,RS 相 ZnS 和 ZB 相 ZnS 相比,介电函数虚部主峰值明显增强,并向低能方向出现了明显偏移,使得介电峰向低能方向拓展,在低能区电子跃迁显著增加.

- [1] Mujica A, Rubio A, Muñoz A, Needs R J 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [2] Kirin D, Lukačević 2007 *Phys. Rev. B* **75** 172103
- [3] Samara G A, Drickajmer H G 1961 *J. Phys. Chem. Solids* **23** 457
- [4] Driekajmer H G 1970 *Rev. Sci. Instrum.* **41** 1667
- [5] Pan Y, Qu S, Dong S, Cui Q, Zhang W, Liu X, Liu J, Liu B, Gao C, Zou G 2002 *J. Phys. Condens. Matt.* **14** 10487
- [6] Jaffe J E, Randey R, Seel M J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 629
- [7] Gangadharan R, Jayalakshmi V, Kalaiselvi J, Mohan S, Murugan R, Palanivel B 2003 *Journal of Alloys and Compounds* **359** 22
- [8] Miao M S, Lambrecht W R L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 225501
- [9] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev.* **43** 1993
- [10] 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]
- [11] Li J H, Zeng X H, Ji Z H, Hu Y P, Chen B, Fan Y P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057101 (in Chinese) [李建华, 曾祥华, 季正华, 胡益培, 陈宝, 范玉佩 2011 物理学报 **60** 057101]
- [12] Perdew J P, Levy M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [13] 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
- [14] Jaffe J E, Hess A C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7903
- [15] Ves S, Schwarz U, Christensen N E, Syassen K, Cardona M 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9113
- [16] Nazzari A, Qteish A 1996 *Phys. Rev. B* **53** 826
- [17] Oleg Z, Angel R, Blasé X, Marvin L C, Steven G L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10780
- [18] Pickett W E 1989 *Comput. Phys. Rep.* **9** 115
- [19] Ding S F, Fan G H, Li S T, Xiao B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4062 (in Chinese) [丁少峰, 范广涵, 李述体, 肖冰 2007 物理学报 **56** 4062]
- [20] 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, 令狐荣锋, 祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [21] Chen K, Fan G H, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1054 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇 2008 物理学报 **57** 1054]
- [22] 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]
- [23] 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]
- [24] Feng J, Xiao B, Chen J C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5990 (in Chinese) [冯晶, 肖冰, 陈敬超 2007 物理学报 **56** 5990]
- [25] Guo J Y, Zhong G, He K H, Chen J Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3740 (in Chinese) [郭建云, 郑广, 何开华, 陈敬中 2008 物理学报 **57** 3740]

Investigations of structural phase transition, electronic structures and optical properties in ZnS*

Li Jian-Hua¹⁾ Cui Yuan-Shun^{1)†} Zeng Xiang-Hua²⁾ Chen Gui-Bin¹⁾

1) (College of Physics and Electronic Electrical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China)

2) (College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(Received 18 June 2012; revised manuscript received 3 December 2012)

Abstract

Equation of state and phase transformation under high pressure of ZnS in zinc blende (ZB) and rock salt (RS) structures have been calculated by means of plane wave pseudo-potential method (PWP) with generalized gradient approximation (GGA). The electronic density of states, band structure and optical properties of change mechanism have been discussed near the point of phase transformation. The results reveal that the transition pressure of ZnS from ZB to RS phase is 18.1 GPa by the equation of state, but it is 18.0 GPa obtained with the enthalpy equal principle. The sp^3 hybrid orbital has not been eliminated and the metallic behavior of RS ZnS is enhanced significantly in the structural phase transition process. By comparing RS phase with ZB one, the main peak of the dielectric constant in RS ZnS becomes higher and shifts to the lower energy direction apparently, and other dielectric peaks are also extended to lower energy direction, at the same time the electronic transitions are enhanced in the low energy region.

Keywords: ZnS, phase transition, electronic structures, optical properties

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.66.Hf, 91.60.Hg

DOI: 10.7498/aps.62.077102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174101), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2011411), and the Science and Technology support program of Huaian, Jiangsu Province, China (Grant No. HAG2011006).

† Corresponding author. E-mail: cys571015@hytc.edu.cn