

# 第一性原理研究硫化镉高压相变及其电子结构与弹性性质

周平<sup>1)2)</sup> 王新强<sup>1)†</sup> 周木<sup>2)</sup> 夏川苗<sup>2)</sup> 史玲娜<sup>2)</sup> 胡成华<sup>2)</sup>

1) (重庆大学物理学院, 重庆 401331)

2) (重庆交通大学理学院, 重庆 400074)

(2012年10月10日收到; 2012年12月27日收到修改稿)

采用第一性原理研究了 CdS 的六方纤锌矿 (WZ), 立方闪锌矿 (ZB) 和岩盐矿 (RS) 相在高压条件下的相稳定性、相变点、电子结构以及弹性性能. WZ 相与 RS 相可以在相应的压强范围内稳定存在, 而 ZB 相不能稳定存在. 压强大于 2.18 GPa 时, WZ 相向 RS 相发生金属化相变. WZ 相中 S 原子电负性大于 Cd, 且电负性差值小于 1.7, CdS 的 WZ 相为共价晶体. 高压作用下, S 原子半径被强烈压缩, 有效核电荷增加, 对层外电子吸引能力提高, 电负性急剧增大, 导致 S 与 Cd 的电负性差值大于 1.7, CdS 的 RS 相以离子晶体存在. WZ 相的  $C_{44}$  随压强增加呈下降趋势, 导致 WZ 相力学不稳定, 并向 RS 相转变. 当压强大于 2.18 GPa 时, RS 相  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  随压强增加而增大, 并且  $C_{44}$  保持稳定, 说明 RS 相具有良好的高压稳定性与力学性能.

**关键词:** 第一性原理, 相变, 电子结构, 弹性性质

**PACS:** 71.20.-b, 64.70.kg

**DOI:** 10.7498/aps.62.087104

## 1 引言

CdS 是一种重要的 II-VI 族半导体材料, 常温常压下通常为六方纤锌矿 (wurtzite structure WZ, 如图 1), 其禁带宽度为 2.42 eV, 是一种优良的宽禁带半导体光电材料<sup>[1-3]</sup>. CdS 具有独特的光电化学性能, 能广泛应用于光化学电池和储能器件, 在光致发光、电致发光、太阳能电池、传感器、红外材料、光催化等许多领域有重要的应用潜质<sup>[4-10]</sup>. 从现有的文献看, 国内外已开展了大量有关 CdS 光、电、磁以及催化性质的理论与实验研究<sup>[1-12]</sup>, 但是 CdS 的相稳定性、弹性性质以及热力学性质的研究却不多见. 部分文献提到 CdS 除 WZ 相外, 还存在着立方闪锌矿 (zinc-blende structure, ZB) 结构和面心立方岩盐矿 (rocksalt structure, RS) 结构<sup>[12-14]</sup> 如图 1 所示. 实验证明, WZ 相和 RS 相可以在一定的压力条件下稳定存在, 而 ZB 相的研究大多为理论模拟研究水平, 还没有明确的实验报道 ZB 相

真实存在的压强条件. Tan 等<sup>[13]</sup> 使用第一性原理和 Castep 软件包从理论上分别计算了 CdS 的 WZ  $\rightarrow$  RS 和 ZB  $\rightarrow$  RS 相变条件为 2.60 和 2.57 GPa; 文献 [14-18] 分别通过不同实验方法测得 CdS 从 WZ  $\rightarrow$  RS 相变的压强条件为 2.25<sup>[14]</sup>, 2.75<sup>[15,16]</sup>, 2.3<sup>[17]</sup> 和 2.5 GPa<sup>[18]</sup>. 可以看出, 大多理论研究只讨论 CdS 单一的 ZB  $\rightarrow$  RS 相变或单一的 WZ  $\rightarrow$  RS 相变, 几乎没有文献同时讨论三个相稳定条件<sup>[13]</sup>. 而实验工作大多研究 WZ  $\rightarrow$  RS 相变, 没有实验报道 ZB 相存在的压力条件<sup>[14-16]</sup>. 在高压条件下, WZ, ZB 和 RS 之间存在高压诱导相变<sup>[13,14]</sup>, 而相变必然导致体积以及物理化学性能的改变, 这些变化极大程度上影响着 CdS 在各个领域的应用, 因此有必要深刻认识 CdS 相稳定的压强条件以及相应压强条件下的力学特性.

ZB 相是否存在, 在 WZ 相、ZB 相向 RS 相转变前, WZ 与 ZB 相之间是否存在相变以及哪一个相更加稳定是本文深入讨论的问题. 判断固体相是否稳定, 主要有三个判据: 1) 热力学稳定; 2) 动

† 通讯作者. E-mail: pzhou@cqjtu.edu.cn

力学稳定; 3) 力学稳定. 只要同时满足这三个条件, 才能判断固体相是否稳定. 因此, 本文利用第一性原理方法, 从热力学稳定、动力学稳定与力学稳定三个角度寻找 WZ, ZB 以及 RS 三个相存在的依据. 研究表明, CdS 只存在常压稳定的 WZ 相和高压稳定的 RS 相, 而 ZB 相可能只是 WZ 相到 RS 相之间相变的过渡相或者根本不存在. WZ→RS 相变的计算结果与其他理论与实验结论相一致. 此外, 本文还研究了 CdS 在高压条件下的电子结构与弹性性质. 本文的结论可以为 CdS 以及 II-VI 族半导体材料研究或相关研究提供有力的理论研究依据与研究思路.

## 2 计算方法

本文基于第一性原理方法 (密度泛函理论, DFT) 研究 CdS 的相稳定性以及弹性性质. 采用 CASTEP 程序包 [19,20] 计算 CdS 在不同压强条件下的焓 (enthalpy, H)、声子色散谱 (phonon dispersion)、电子结构以及弹性常数等. 除计算声子色散谱采用规范 — 守恒赝势外 (norm-conserving pseudopotential) [21,22], 其余计算均采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential) [23]. 平面波截断能均选择为 290 eV, 参与计算的电子态为 S: 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>, Cd: 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>. 自洽收敛值均取 5 × 10<sup>-7</sup> eV, 作用在每个原子上的力收敛精度均为 0.01 eV/Å, 在布里渊区采用 Monkhorse-Pack 网格, 分别为 4 × 4 × 4 (ZB), 6 × 6 × 6 (RS) 和 7 × 7 × 4 (WZ). 为了选择适用于本工作的交换关联函数, 选取 LDA-CA-PZ [24], GGA-PBE [25], GGA-RPBE [26], GGA-PW91 [27], GGA-WC [28], GGA-PBESOL [29] 六种交换关联函数, 分别进行了测试计算. 测试结果与相关实验及理论结果进行对比, 发现 LDA-CA-PZ 交换关联函数更适合本工作, 具体测试结果见表 1, 表 2 和表 3 以及相关讨论.

众所周知, 弹性常数是对晶体总能  $E(V, \delta)$  的 Taylor 展开 [30]:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_i \tau_i \delta_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \xi_j \right), \quad (1)$$

其中  $V$  是晶体体积,  $\delta$  为对应体积条件下的微小应变;  $E(V_0, 0)$  为平衡体积且无应变条件下的晶体总能;  $\tau_i$  为应力张量,  $\xi_i$  为 Voigt 指数的一个因子,  $C_{ij}$  为弹性张量. 对于立方结构晶体, 弹性张量有三个

独立的分量:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ .  $C_{11}$  表示晶体在  $\langle 100 \rangle$  方向形变的弹性常数,  $C_{12}$  为晶体沿着  $\langle 100 \rangle$  向变形时, 横向形变弹性常数,  $C_{44}$  为沿  $\langle 100 \rangle$  晶面剪切形变的弹性常数. 对于六方结构晶体弹性张量有 5 个独立分量:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  和  $C_{44}$ .  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  代表的意义和前面立方结构晶体相同, 而由于六方结构对称性的不同, 沿  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 010 \rangle$  向的横向变形弹性形变常数分别为  $C_{12}$  和  $C_{13}$ , 在  $\langle 001 \rangle$  向形变的弹性常数为  $C_{33}$ , 具体的计算方法详见文献 [31].

## 3 结果与讨论

### 3.1 交换关联函数选择

表 1—3 为基态条件下 (0 K, 0 GPa), 用不同的交换关联函数计算 CdS 三种结构 (ZB, RS 和 WZ) 的晶格常数、体积模量以及弹性常数. 采用 LDA-CA-PZ 交换关联函数, 在基态条件下 ZB 相晶格常数  $a_0 = 5.783 \text{ \AA}$ , 弹性模量  $B_0 = 66.011 \text{ GPa}$ ; RS 相晶格常数  $a_0 = 5.362 \text{ \AA}$ , 与实验值  $5.44 \text{ \AA}$  [32] 相比, 相对误差为 1.43%, 弹性模量  $B_0 = 90.1 \text{ GPa}$ , 与实验值  $86.7 \text{ GPa}$  [32] 相比, 相对误差为 4%, 弹性常数 ( $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ ) 与 Tan 等 [13] 的计算值符合得很好; WZ 相的晶格常数  $a_0 = 6.660 \text{ \AA}$  和  $c/a = 1.625$ , 与实验值  $4.136 \text{ \AA}$  [33] 和  $1.63$  [33] 相比, 相对误差为 0.90% 和 0.28%, 弹性模量  $B_0 = 66.9 \text{ GPa}$ , 与实验值  $62 \text{ GPa}$  [33] 相比, 相对误差为 7.8%. 所有结果都在误差范围内是可信的. 与实验数据和其他理论值 [13,32–36] 综合对比发现, LDA-CA-PZ 交换关联函数的计算结果与实验结论更加符合, 同时与其他理论计算值也是一致的 [13,32–36]. 因此, 我们在后续计算中均采用 LDA-CA-PZ 交换关联函数计算.

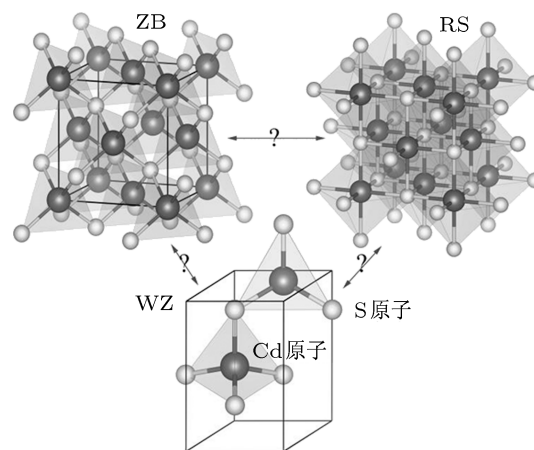


图 1 CdS 的三种晶体结构以及相变关系

表1 ZB相 CdS 在基态条件下晶格常数 ( $a_0$ ), 体积模量 ( $B_0$ ) 以及弹性常数 ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ) 的计算值、实验值以及其他理论结果

		$a_0/\text{\AA}$	$B_0/\text{GPa}$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$
本文 计算 结果	LDA	5.783	66.011	80.190	27.485	58.923
	PBE	5.958	52.433	66.037	26.141	45.631
	RPBE	6.024	46.894	60.619	24.931	40.032
	PW91	5.956	53.077	66.749	25.590	46.242
	WC	5.873	58.502	70.149	24.066	52.678
	PBESOL	5.868	59.052	71.787	25.444	52.684
他人 工作	LDF <sup>[34]</sup>	5.810	—	—	—	—
	IAP <sup>[35]</sup>	—	—	89.38	39.11	53.52

表2 RS相 CdS 在基态条件下晶格常数 ( $a_0$ ), 体积模量 ( $B_0$ ) 以及弹性常数 ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ) 的计算值、实验值以及其他理论结果

		$a_0/\text{\AA}$	$B_0/\text{GPa}$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$
本文 计算 结果	LDA	5.362	90.144	157.041	36.332	56.695
	PBE	5.519	70.851	117.314	33.152	47.62
	RPBE	5.575	65.611	103.961	32.193	46.436
	PW91	5.517	72.025	120.138	33.123	47.969
	WC	5.438	74.838	136.388	33.722	44.054
	PBESOL	5.432	84.057	145.706	34.862	53.232
他人 工作	实验 <sup>[32]</sup>	5.44	86.7	—	—	—
	LDA <sup>[13]</sup>	—	—	157.82	35.33	59.66

表3 WZ相 CdS 在基态条件下晶格常数 ( $a_0=b_0, c_0$ ), 体积模量 ( $B_0$ ) 以及弹性常数 ( $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}$ ) 的计算值、实验值以及其他理论结果

		$a_0=b_0/\text{\AA}$	$c_0/\text{\AA}$	$c/a$	$B_0/\text{GPa}$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{33}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{13}/\text{GPa}$
本文 计算 结果	LDA	4.099	6.660	1.625	66.881	157.041	94.350	16.289	57.544	49.115
	PBE	4.226	6.859	1.623	52.326	117.314	77.476	15.285	42.769	36.023
	RPBE	4.272	6.935	1.624	46.467	103.961	72.533	15.131	36.806	30.093
	PW91	4.223	6.854	1.623	53.444	120.138	77.832	15.276	43.684	38.488
	WC	4.167	6.752	1.621	58.844	136.388	84.152	13.943	49.929	42.966
	PBESOL	4.163	6.752	1.622	59.131	145.706	84.019	14.672	49.782	43.336
他人 工作	实验	4.136 <sup>[33]</sup>	6.714 <sup>[33]</sup>	—	62 <sup>[33]</sup>	84.32 <sup>[36]</sup>	93.97 <sup>[36]</sup>	14.89 <sup>[36]</sup>	52.12 <sup>[36]</sup>	46.38 <sup>[36]</sup>
	LDF <sup>[34]</sup>	4.12 <sup>[34]</sup>	—	1.62 <sup>[34]</sup>	—	—	—	—	—	—

### 3.2 相变条件

判断固体相是否稳定, 主要有三个判据: 1) 热力学稳定 (相同条件下, 焓最低的相为热力学稳定相); 2) 动力学稳定 (声子谱在任意点均不出现虚频, 某一支声子谱软化表示动力学稳定性减弱); 3) 力学稳定 (相应晶体结构的力学稳定性判据大于 0)。只要同时满足这三个条件, 才能判断固体相是否稳定。

对于晶体结构热力学稳定性, 单位分子的焓值 ( $H$ ) 是一个重要的热力学参数。某一确定压强条件下,  $H$  值越低则系统热力学稳定性越高, 因此  $H$  也被广泛用于固体相变的判定标准。以 CdS 为例, 两个相的  $H$ - $P$  曲线交点则为高压相变点。图 2(a) 为硫化镉 WZ, ZB 以及 RS 相的相对焓随压强的变化曲线 ( $\Delta H$ - $P$ ,  $\Delta H_{RS} = H_{RS} - H_{RS}$ ,  $\Delta H_{WZ} = H_{WZ} - H_{RS}$ ,  $\Delta H_{ZB} = H_{ZB} - H_{RS}$ )。由图 2(a) 可知, 随压强增大,  $\Delta H_{ZB}$ - $P$  线和  $\Delta H_{WZ}$ - $P$  线均与  $\Delta H_{RS}$ - $P$  线相交, 但  $\Delta H_{ZB}$ - $P$  线和  $\Delta H_{WZ}$ - $P$  线之间没有交点,  $\Delta H_{ZB}$ - $P$  线始终高于  $\Delta H_{WZ}$ - $P$  线, 可知 ZB 和 WZ 相的焓均随

压强增加而增加, 且 ZB 相的焓总是略大于 WZ 相的焓, 故可判断 WZ 相比 ZB 相更加稳定, 这也导致常压下, CdS 以 WZ 相存在。同时从图 2(a) 中还可以看出,  $\Delta H_{ZB}$ - $P$  线和  $\Delta H_{WZ}$ - $P$  线与  $\Delta H_{RS}$ - $P$  的交点压强分别为 1.88 和 2.18 GPa。如果只讨论 ZB 相与 RS 相, 1.88 GPa 应为 ZB  $\rightarrow$  RS 的相变点。但同时考虑 ZB, RS 和 WZ 相, 可以看出 WZ 相的焓始终略低于 ZB 相, 从热力学稳定的角度出发, WZ 相应比 ZB 相更稳定。因此, 我们可以确定在 0—2.18 GPa 的范围内, CdS 以 WZ 相存在。2.18 GPa 为 WZ  $\rightarrow$  RS 的高压诱导相变的相变点, WZ  $\rightarrow$  RS 的相变同时伴随着 20% 的体积塌缩, 如图 2(b)。这与 Tan 等<sup>[13]</sup> 单独考虑 WZ  $\rightarrow$  RS 或 ZB  $\rightarrow$  RS 相变是不同的。但是我们的工作与 Osugi<sup>[14]</sup> 等的实验研究相符: CdS 的固体相变只在 WZ 和 RS 之间发生, 而 ZB 相可能只是 WZ  $\rightarrow$  RS 相变之间的一个过渡相, 只在 RS 相失去高压后, 向 WZ 相转变过程中短暂出现, 并不稳定<sup>[14]</sup>。表 4 给出了本文与其他文献给出的 WZ-RS 相变点对比。

表 4 本文与其他文献给出的 WZ→RS 相变点对比

$P_1/\text{GPa}$	参考文献
2.3	[17]
2.5	[18]
2.25	[14]
2.18	本文

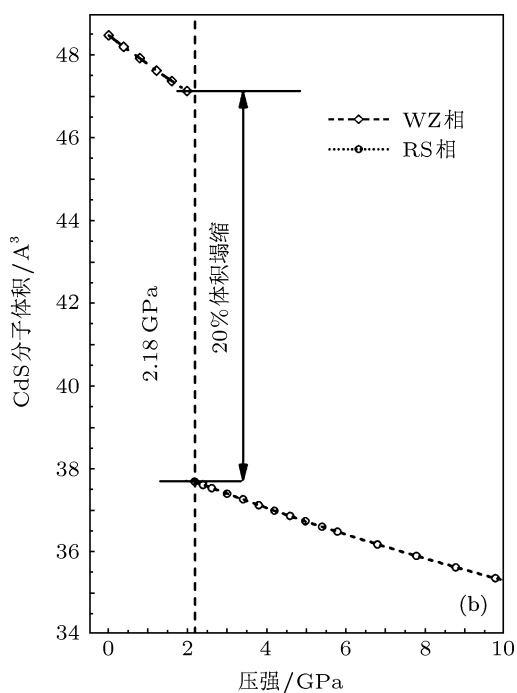
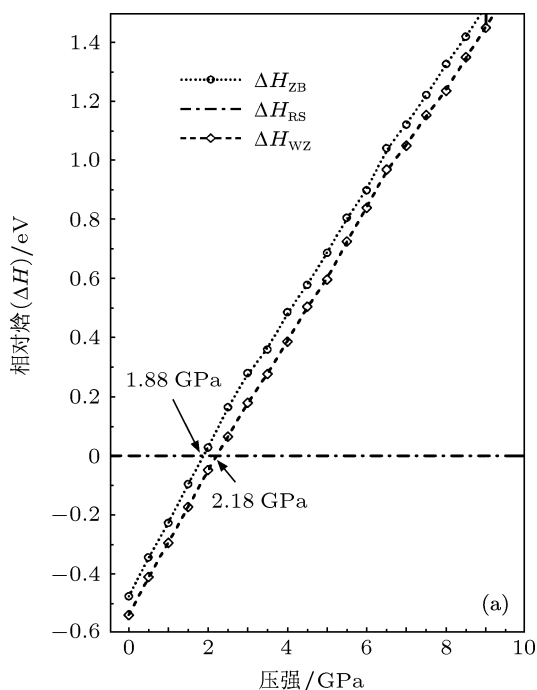


图 2 CdS 分子的相对焓与体积随压强的变化 (a) 相对焓; (b) 分子体积

图 3 为 WZ, ZB 和 RS 相在高压下的声子谱. 如图所示, 随着压强增大, WZ 相的  $H$  点与  $L$  点, 有明显的声子软化现象. 并且在 6 GPa 时,  $H$  点出现虚频, 表明 WZ 相随压强增大, 逐渐变得动力学不稳定. 与此同时, 随压强增大, ZB 相在  $L$  点有明显的软化现象, 并且在 6 GPa 出现虚频, 表明 ZB 在高压亦不稳定. 然而 RS 的声子谱随压强增大没有明显的软化现象, 表明 RS 是稳定的高压相.

图 4 为 ZB 与 RS 相的弹性常数以及力学稳定性判据随压强的变化关系. 对于立方晶体, 其力学稳定性判据为

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{44} &> 0, \\ \tilde{C}_{11} - |\tilde{C}_{12}| &> 0, \\ \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} &> 0, \end{aligned} \quad (2)$$

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

如图 4(a) 所示, ZB 与 RS 相的  $C_{11}$  均随压强增大而增大, 并且 RS 相的  $C_{11}$  增加趋势更明显, 表明 RS 相在  $\langle 100 \rangle$  方向上有极佳的抗压能力 (相同应力作用下, 更低的应变)<sup>[31]</sup>. 同时, ZB 相  $C_{44}$  随压强增大, 出现降低的现象. 这表明 ZB 结构  $\langle 111 \rangle$  方向在相同应力作用下, 出现应变增大的情况, 达到一定程度即出现力学不稳定性. 与此同时, RS 相的  $C_{44}$  随压强增大基本保持稳定, 表明  $\langle 111 \rangle$  方向的应变几乎随应力线性变化, 不会引起明显的力学不稳定性. 图 4(b) 为力学稳定性判据随压强的变化. 如图所示, ZB 相的  $\tilde{C}_{44}$  与  $\tilde{C}_{11} - |\tilde{C}_{12}|$  随压强明显降低, 其中  $\tilde{C}_{11} - |\tilde{C}_{12}|$  在 6.25 GPa 时小于 0. 而 RS 相的判据在 0—10 GPa 范围内均大于 0. 由此可以判断, 与 RS 相比较, ZB 相是不稳定的.

由图 3 和图 4 可以看出, 在 0—6 GPa 之间 ZB 相声子谱中未出现虚频, 力学稳定性条件也是大于零的, 表明 CdS 在该压强区间的 ZB 相动力学性质和力学性质可能稳定, 但是从图 4 可以看出其稳定性随压强增加是在减弱并逐渐变得不稳定, 同时前面关于能量计算结果表明 WZ 相能量比 ZB 相更低, 根据能量最低原则, CdS 也应该以 WZ 相存在, 而 ZB 相只可能是 CdS 的亚稳态或过渡相.

综合热力学稳定性、动力学稳定性与力学稳定性判据可以判断, 在高压作用下, CdS 只存在 WZ 和 RS 两个稳定的相, 相变点为 2.18 GPa. ZB 相仅为短暂的过渡相或根本不能长期稳定存在的相.

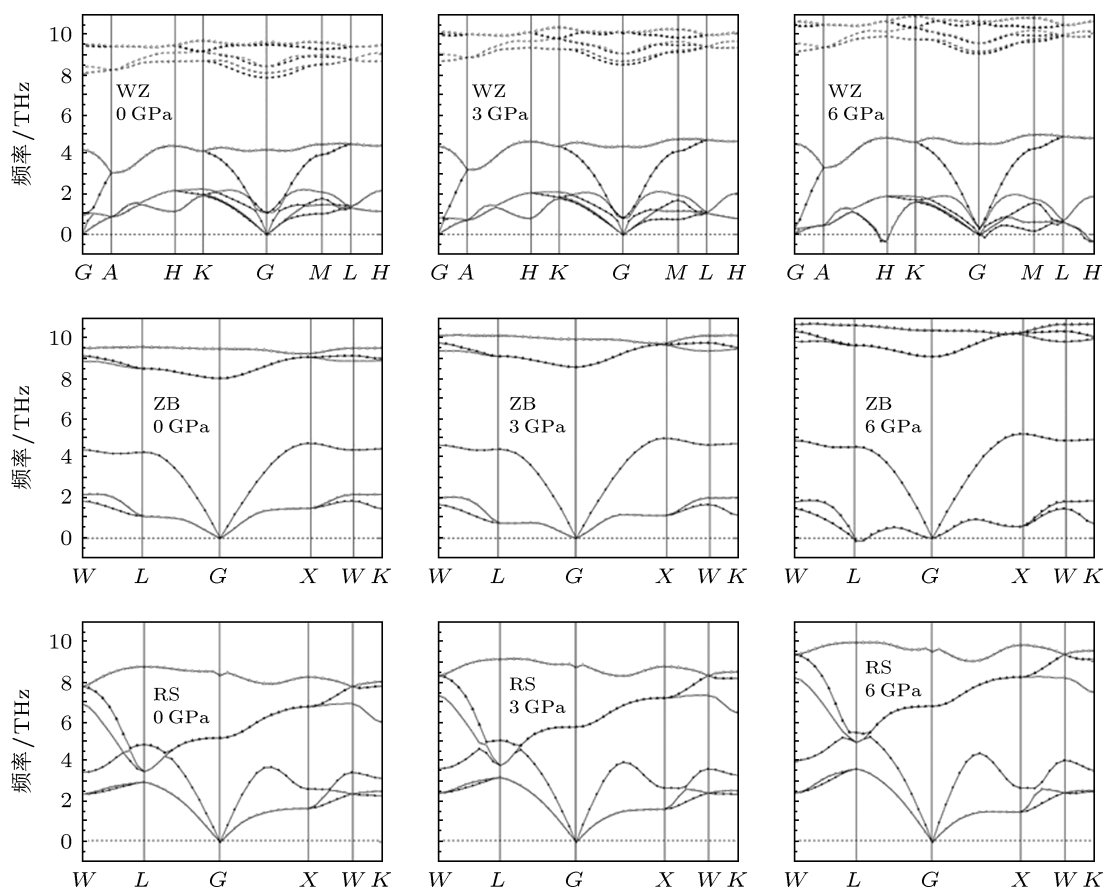


图3 三种结构 CdS 在高压条件下的声子谱

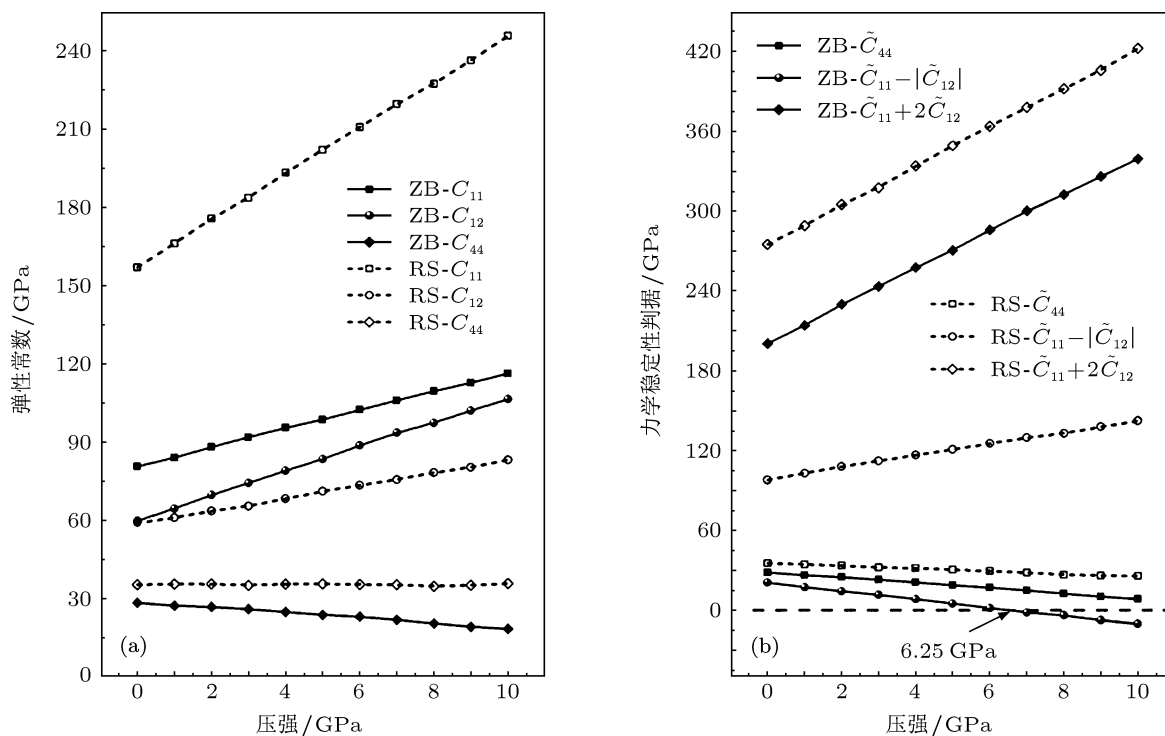


图4 ZB 和 RS 相的弹性常数与力学稳定性判据

### 3.3 电子结构与弹性性质

图 5(a) 为典型的 WZ 相 (110) 面的电子密度差分等高图 (0 K, 0 GPa) 与 RS 相 (110) 面的电子密度差分等高图 (0 K, 3 GPa). S 元素的电负性远大于 Cd 元素 (基态下, S 为 2.58, Cd 为 1.69), 并且电负性差值小于 1.7, 因此 S 原子与 Cd 原子以共价键键合. 如图 5(a) 所示, 差分电子分布于 S 与 Cd 原子间 (共用电子分布), 属典型共价键的差分电子分布. 由于 S 元素电负性大于 Cd, S 原子对电子吸引能力更强, 因此共用电子的电荷中心更靠近 S 原子. 图 5(b) 为 RS(110) 面的差分电子分布, 可以看出在 S 原子周围存在大量差分电子, 但这些电子并不属于共用电子. 可以判断, 相变后 CdS 由共价晶体变成离子晶体 (或以离子键为主的晶体). 由于高压作用, S 原子的半径减小, 有效核电荷相比 0 GPa 条件下, 有较大程度提高. 因此, 核对外层电子的吸引能

力进一步提高, S 元素在高压下电负性变得更高. 虽然 Cd 原子的半径也被压缩, 但压缩程度不如 S 原子, 最终 S 与 Cd 的电负性差超过 1.7, 导致 CdS 成为离子晶体.

图 6 和图 7 分别为 WZ 相与 RS 相在不同压强条件下的能带结构. 从能带图来看, 压强低于 2.18 GPa 时, CdS 为 WZ 结构, 是典型的直接带隙半导体 (如图 6 所示), 在基态条件下带隙计算值为 1.07 eV, 与实验值 2.42 eV 有一定差距, 这主要因为 DFT 计算未考虑激发态. 带隙的绝对值对本工作的意义并不大, 但带隙的相对变化却有助于研究体系在压强作用下的相关性质的变化. 如图 6 所示, WZ 相的带隙随压强近似线性增大, 增长率为 0.035 eV/GPa, 压强对带隙的影响作用非常明显. 从图 7 可以看出, WZ  $\rightarrow$  RS 相变后, CdS 的带隙消失, 具有了导体的性质. 随着压强的增大, RS 相导带中的反键态并没有变宽.

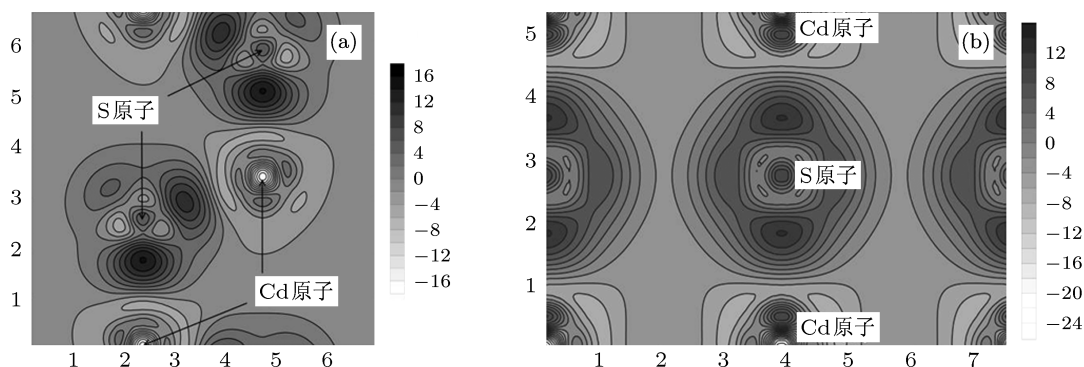


图 5 典型的 WZ(110) 与 RS(110) 面的电子密度差分等高图 (a) WZ(110) 面; (b) RS(110) 面

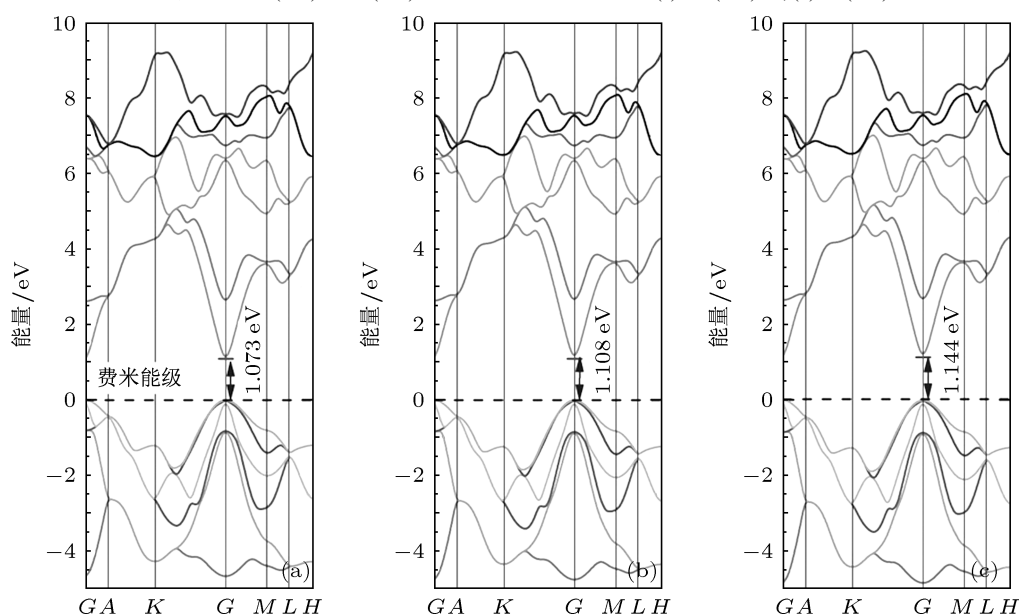


图 6 WZ 相在不同压强下的能带结构 (a) CdS-WZ, 0 GPa; (b) CdS-WZ, 1 GPa; (c) CdS-WZ, 2 GPa

图 8 为 WZ 与 RS 相在不同压强条件下的电子分波态密度 (PDOS). 如图 8(a), 8(b) 所示,  $-3 \sim -5$  eV 区域内, S-3p 与 Cd-5s 电子有明显的强烈的交叠, 这部分 DOS 交叠对应于 Cd—S 共价键的共用电子, 表明 S 与 Cd 原子有强烈的共价相互作用. 价带中  $0 \sim -5$  eV 区域对应于 WZ 相的成键态, 而导带中  $2 \sim 10$  eV 区域属于 WZ 相的反键态 (空带). 随压强增大, 导带的 Cd-5s 电子能级进一步向高能级漂移, 导致带隙随压强逐渐增大. 仔细观察可以发现, S-3p 与 Cd-5s 电子交叠区域的 DOS 值

有所降低, 说明参与构成 Cd—S 共价键的电子在减少; 此外, 反键态的宽度在逐渐增大, 这都表明随压强增大, WZ 开始变得不稳定. 如图 8(c) 和 8(d) 所示, S-3p 电子的能级在压强作用下跨越了费米能级 (对应于 R 点的价带顶), 因此 RS 相 CdS 具有导体的性质. 同时可以发现 RS 相价带内, S-3p 与 Cd-5s 的电子交叠明显被削弱, 说明 S 与 Cd 原子的共价相互作用十分微弱, S 原子与 Cd 原子以离子键形式键合, 这个结论与图 5(b) 是一致的.

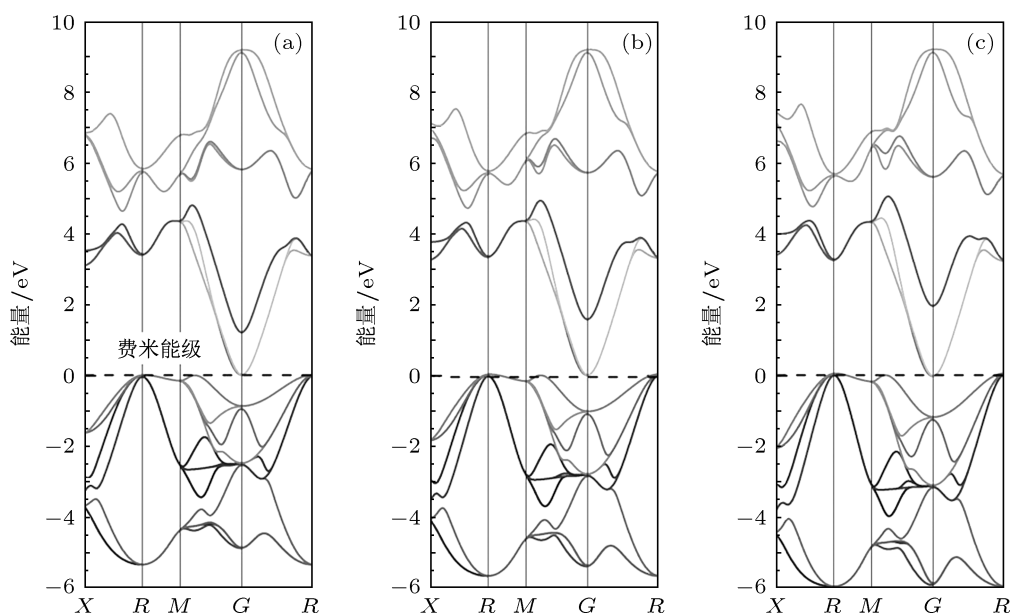


图 7 RS 相在高压下的能带结构 (a) CdS-RS, 2.18 GPa; (b) CdS-RS, 10 GPa; (c) CdS-RS, 20 GPa

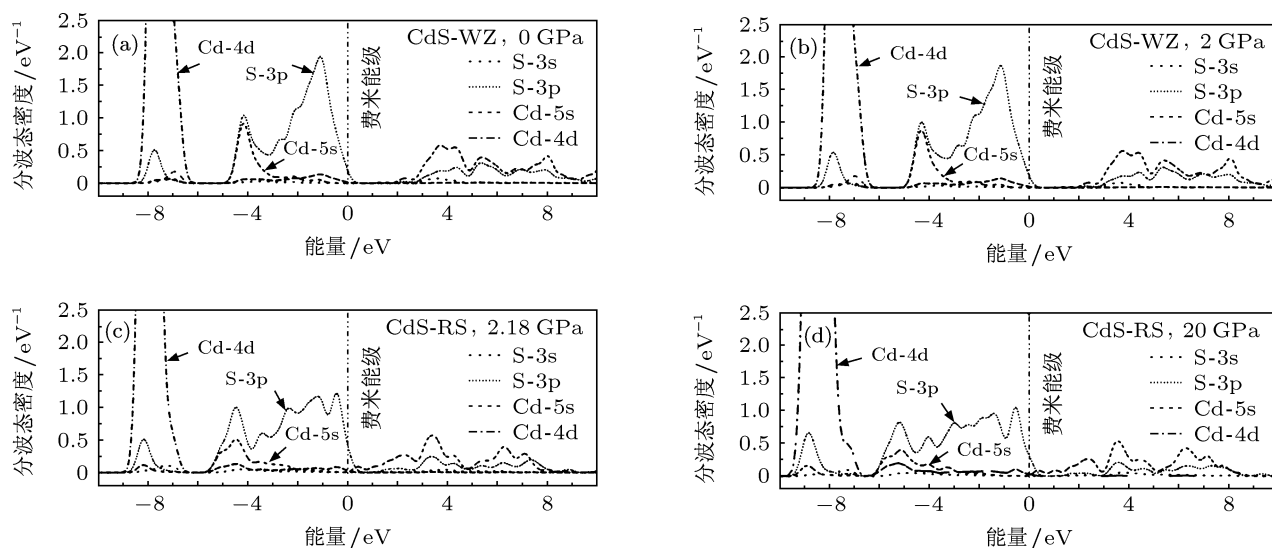


图 8 WZ 相与 RS 相在不同压强条件下的分波态密度

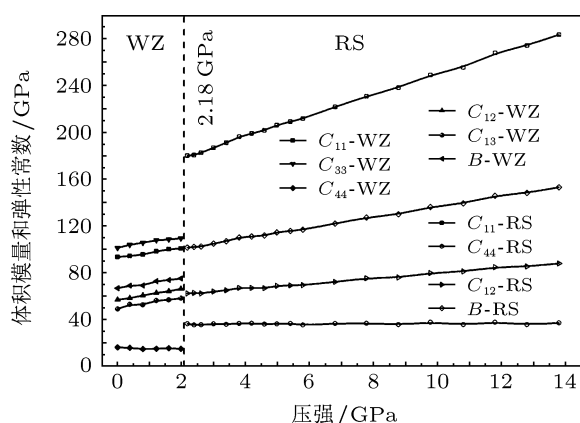


图9 CdS在不同压强条件下的体积模量与弹性常数

图9为0—14 GPa的压强范围内, CdS的体积模量与弹性常数(弹性张量)随压强的变化曲线. 当压强小于2.18 GPa时, CdS为WZ相, 有5个弹性张量( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ); 当压强大于2.18 GPa时, CdS经过固体相变为RS相, 具有3个弹性张量( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ). 如图9所示, 当压强小于2.18 GPa时, WZ相的 $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ 均随压强近似线性增加, 表明这几个方向上, CdS具有较好的抗压能力, 体现出较好力学性能; 然而 $C_{44}$ 却随压强的增加, 明显逐渐降低, 这表明在相应方向上, CdS的抗压性能在降低. 因此, WZ相的总体力学性能仍体现出变差的趋势. 当压强大于2.18 GPa, CdS为RS相. 随压强增大,  $C_{11}$ 与 $C_{12}$ 呈现出明显的线性提升(尤其是 $C_{11}$ ), 这主要是因为 $\langle 100 \rangle$ 方向上存在强

Cd—S离子键. 与此同时 $C_{44}$ 随压强的增加, 保持在35.5 GPa左右, 没有明显变化, 表明 $\langle 111 \rangle$ 方向上, 力学性能不会恶化. 因此, 在高压条件下, RS相更能保持力学稳定, 所以CdS的高压相为RS相. 这一结论与前文力学稳定性讨论的结果是相一致的.

## 4 结论

本文采用第一性原理研究了CdS在高压条件下的相稳定性、相变点、电子结构以及弹性性能. 热力学稳定、动力学稳定与力学稳定三大判据表明, 其他文献报告过的CdS的WZ, ZB和RS相中, 只有WZ相与RS相可以稳定存在, ZB相不存在或者仅为短暂存在的过渡相. WZ为常压相, 当压强大于2.18 GPa时, WZ相向RS相发生金属化相变, RS为CdS的高压相. 压强小于2.18 GPa时, 由于S原子的电负性大于Cd, 且电负性差值小于1.7, 因此CdS的WZ相为共价晶体. 随着压强大于2.18 GPa, CdS以RS相存在. 因为高压作用, S原子半径被强烈压缩, 有效核电荷递增, 核对层外电子吸引能力增强, 电负性急剧增大, 导致S与Cd的电负性差值大于1.7, 最终RS相以离子晶体存在. 压强作用下, WZ相的 $C_{44}$ 呈下降趋势, 逐渐导致WZ力学不稳定, 并向RS相转变. 当压强大于2.18 GPa时, RS相 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ 随压强增加而增大, 并且 $C_{44}$ 保持稳定, 说明RS相具有良好的高压稳定性与力学性能, 属高压相.

[1] Enifqueez J P, Mathew X 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **76** 313  
 [2] Li C X, Dang S H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 017202 (in Chinese) [李春霞, 党随虎 2012 物理学报 **61** 017202]  
 [3] Sahay P P, Nath R K, Tewari S 2007 *Cryst. Res. Technol.* **42** 275  
 [4] Fernee M, Watt A, Warner J, Cooper S, Heckenberg N, Rubinsztein-Dunlop H 2003 *Nanotechnology* **14** 991  
 [5] Greenwood N N, Earnshaw A 1997 *Chemistry of the Elements* (2nd Ed.) (Oxford: Butterworth-Heinemann)  
 [6] Zakharov O, Rubio A, Blasé X, Cohen M L, Louie S G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10780  
 [7] Xu Y N, Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335  
 [8] Weber M J 1986 *Handbook of Laser Science and Technology* (Vol. III) (Cleveland: CRC Press)  
 [9] Ley L, Pollak R A, Mcfeely F R, Kowalczyk S P, Shirley D A 1974 *Phys. Rev. B* **9** 600  
 [10] Wei S, Zhang S B 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6944  
 [11] Li C X 2007 *J. At. Mol. Phys.* **4** 1060 (in Chinese) [李春霞 2007 原子与分子物理学报 **4** 1060]  
 [12] Ni L H, Liu Y, Song C L, Xu G, Han G R 2008 *Rare Metal Materials and Engineering* **37** 623 (in Chinese) [倪利红, 刘涌, 宋晨路, 徐刚, 韩

高荣 2008 稀有金属材料与工程 **37** 623]  
 [13] Tan J J, Li Y, Ji G F 2011 *Acat Phys. Polonica A* **120** 501  
 [14] Osugi J, Shimizu K, Nakamura T, Onodera A 1966 *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **36** 65  
 [15] Edwards A L, Slykhouse T E, Drickamer H G 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **11** 140  
 [16] Edwards A L, Drickamer H G 1961 *Phys. Rev.* **122** 1149  
 [17] Benkhetou N, Rached D, Soudini B, Driz M 2004 *Phys. Status Solidi B* **241** 101  
 [18] Corll J A 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 3032  
 [19] Payne M C, Teter M P, Allen D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045  
 [20] Milman V, Winkler B, White J A, Packard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895  
 [21] Hamann D R, Schluter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494  
 [22] Bachelet G B, Hamann D R, Schluter M 1982 *Phys. Rev. B* **26** 4199  
 [23] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892  
 [24] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048  
 [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [26] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413



- [27] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [28] Wu Z, Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [29] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [30] Fast L, Wills J M, Johansson B, Eriksson O 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17431
- [31] Sin'ko G V, Smirnow N A 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 6989
- [32] Suzuki T, Yagi T, Akimoto S, Kawamura T, Toyoda S, Endo S 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 748
- [33] Madelung E O, Schölz M, Weiss H, Landolt-Börnsten 1982 *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology* (Vol. 17) (Berlin: Springer)
- [34] Yeh C Y, Lu Z W, Froyen S, Zunger A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10086
- [35] Wright K, Gale J D 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035211
- [36] Bolef D I, Melamed N T, Menes M 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **17** 143

# First-principles study of pressure induced phase transition, electronic structure and elastic properties of CdS

Zhou Ping<sup>1)2)</sup> Wang Xin-Qiang<sup>1)†</sup> Zhou Mu<sup>2)</sup> Xia Chuan-Hui<sup>2)</sup>  
Shi Ling-Na<sup>2)</sup> Hu Cheng-Hua<sup>2)</sup>

1) (School of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

2) (School of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

( Received 10 October 2012; revised manuscript received 27 December 2012 )

## Abstract

In this work, phase stabilities, phase transitions, electronic structures and elastic properties of wurtzite structure (WZ), zinc-blende structure (ZB) and rocksalt structure (RS) phase of CdS are studied by first principles method. Results indicate that WZ and RS phases could be stable in corresponding pressure areas. However, ZB phase could not be stable. Pressure-induced metallic phase transition from WZ to RS will occur at 2.18 GPa. Electronegativity of S atom in WZ phase is much more than that of Cd atom, and the difference in electronegativity between S and Cd is less than 1.7, which induces covalent crystal of CdS. Under the condition of high pressure, radius of S is reduced sharply, which causes the increase of effective nuclear charge. Large nuclear charge will enhance the ability to attract electrons of outer shell, which will cause larger electronegativity. When pressure is higher than 2.18 GPa, the difference in electronegativity is more than 1.7. Then, CdS will be ionic crystal.  $C_{44}$  of WZ phase decreases with pressure, resulting in mechanical instability. And then, the WZ-to-RS phase transition occurs at 2.18 GPa. Moreover,  $C_{11}$  and  $C_{12}$  of RS phase increase with pressure. At the same time,  $C_{44}$  of RS is stable with pressure increasing entirely, all of which shows that RS phase has excellent stability and mechanical property under high pressure.

**Keywords:** first principle, phase transition, electronic structure, elastic properties

**PACS:** 71.20.-b, 64.70.kg

**DOI:** 10.7498/aps.62.087104

† Corresponding author. E-mail: pzhou@cqjtu.edu.cn