

ZnTe 结构相变、电子结构和光学性质的研究

胡永金 吴云沛 刘国营 罗时军 何开华

Structural phase transition, electronic structures and optical properties of ZnTe

Hu Yong-Jin Wu Yun-Pei Liu Guo-Ying Luo Shi-Jun He Kai-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 227802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.227802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS₂ adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

多晶碲化锌薄膜载能子超快动力学实验研究

Experimental study of ultrafast carrier dynamics in polycrystalline ZnTe nanofilm

物理学报.2015, 64(8): 087802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087802>

B 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的实验及理论研究

Experimental and theoretical investigation of transparent and conductive B doped ZnO film

物理学报.2013, 62(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247802>

室温制备低电阻率高透过率 H W 共掺杂 ZnO 薄膜

Room temperature deposition of highly conductive and transparent H and W co-doped ZnO film

物理学报.2013, 62(1): 017803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017803>

W 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的理论及实验研究

Theoretical and experimental investigation of W doped ZnO

物理学报.2012, 61(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137801>

ZnTe结构相变、电子结构和光学性质的研究*

胡永金^{1)†} 吴云沛¹⁾ 刘国营¹⁾ 罗时军¹⁾ 何开华²⁾

1) (湖北汽车工业学院理学院, 十堰 442002)

2) (中国地质大学数学与物理学院, 武汉 430074)

(2015年3月11日收到; 2015年8月5日收到修改稿)

运用密度泛函理论体系下的投影缀加波方法, 对闪锌矿和朱砂相结构的ZnTe在高压下的状态方程和结构相变进行了研究, 并分析了相变前后的原胞体积、电子结构和光学性质. 结果表明: 闪锌矿结构转变为朱砂相结构的相变压力为8.6 GPa, 并没有出现类似材料高压导致的金属化现象, 而是表现出间接带隙半导体特性. 相变后, 朱砂相结构Zn和Te原子态密度分布均向低能级方向移动, 带隙变小; 轨道杂化增强, 更有利于Te 5p与Zn 3d间的电子跃迁, 介电常数虚部主峰明显增强, 但宏观介电常数不受压力的影响.

关键词: 密度泛函理论, 结构相变, 电子结构, 光学性质

PACS: 78.55.Et, 71.15.Mb, 74.62.Fj, 91.60.Hg

DOI: 10.7498/aps.64.227802

1 引言

ZnTe是一种直接带隙的硫族锌化物ZnX ($X = S, Se, Te$)材料^[1-3], 自然条件下是闪锌矿(ZB)结构, 室温下带隙宽度为2.3 eV, 可以广泛应用于各种光电子器件中, 如绿光发光二极管、电光探测器、太阳能电池等. 近十几年来, 超高压实验技术取得了突破性的进展, 特别是金刚石对顶砧技术发明以来, 在实验室中可以产生超过六百万个标准大气压的静态压力^[4], 这为深入认识物质结构及其变化规律提供了新的一维空间. 在一定的高压下, ZnS和ZnSe都是从ZB结构向盐岩矿(RS)结构转变, ZnTe却是向三斜晶系的朱砂相(CB)结构转变, 表现出完全不同的相变特性^[5]. 迄今为止, 研究者从实验和理论方面对ZnTe在高压下的结构已经进行了一系列的研究. 早期, Samara和Drickamer^[6]发现高压下ZnTe的电阻率会急剧下降, 压力超过12 GPa时甚至会向金属相转变, 但是不能判断出新的结构. Camacho等^[7]用拉曼光谱实验证实压力达到9.5 GPa时, ZB结构会向

CB结构转变. Nelmes等^[8]用X射线衍射和同步辐射技术确定ZB结构相变的临界压力为8.9 GPa. Lee和Ihm^[9]用局域密度近似的计算方法得到ZB结构向CB结构转变的临界压力为8.06 GPa, 认为超过临界压力点ZB结构原子会朝着低对称位置旋转, 释放出更多的应力, 从而形成新的结构. Soykan和Özdemir Kart^[10]用投影缀加波(PAW)赝势方法计算出压力达到9.0 GPa时, ZB结构会向CB结构转变; 压力增至11.2 GPa时, 还会形成新的正交(Cmcm)结构; 同时证明RS结构是不稳定的结构. 当施加更高的压力时, ZnTe材料的结构变化情况更加复杂. Cui等^[11]在静态高压下用测量电阻率的方法, 证明当压力达到13.1 GPa时, CB结构向Cmcm结构转变. Biering和Schwerdtfeger^[12]的理论研究证明, ZnTe的相变顺序依次为ZB $\xrightarrow{9.3 \text{ GPa}}$ SC16 $\xrightarrow{11.3 \text{ GPa}}$ Cmcm $\xrightarrow{130 \text{ GPa}}$ CC, 认为存在着一个与CB结构结合能相近的立方(SC16)结构, 在连续加压的情况下ZB结构优先转化为SC16结构; 在超高压下, 还会形成类似于氯化铯(CC)的结构.

ZnTe材料在高压下的性质研究已有了一定的

* 国家自然科学基金(批准号: 41474067)和湖北省教育厅科研基金(批准号: B20122301)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yjhu@huat.edu.cn

基础, 其中 ZB 结构向 CB 结构转变的相变点仍存在分歧, 相变过程中体积和电子结构的变化及高压对光学性质的影响的研究尚显不足. 2014 年, 王金荣等 [13] 用赝势平面波方法准确地预测了 RhB 材料的结构相变、电子结构和力学性质. 本文运用 PAW 赝势方法, 着力研究高压下 ZB 和 CB 两种结构间的相变问题, 同时进一步探讨相变前后的体积、电子结构的变化机理及压力对介电函数的影响. 本研究有助于理解 ZnTe 材料在极端条件下的物理性质, 探索其在高压环境下的应用潜力.

2 计算方法和模型

ZnTe 在常温常压下是 ZB 结构, 空间群为 $F-43M$, Zn 原子在 (0, 0, 0) 处, Te 原子在 (0.25, 0.25, 0.25) 处, 属于立方晶系; 而高压相 CB 结构的空间群为 $P3121$, Zn 原子在 (0.542, 0.333, 1.0) 处, Te 原子在 (0.506, 0.8333, 0.25) 处, 属于三斜晶系. 本文基于密度泛函理论下的 PAW [14] 方法, 交换-关联能用广义梯度近似 (GGA) [15] 来描述, 离子实和价电子之间的相互作用用赝势 [16] 来描述. 计算时, 先根据空间群、晶格参数和原子坐标来确定两种结构的晶格和原子空间位置, 分别在不同的外界压力 (0—15 GPa) 下进行了几何优化, 在此基础上计算了电子结构和光学性质. 为确保计算速度和足够的精度并满足结果收敛的要求, 本文计算的平面波截止能量 (cutoff energy) 取 400 eV, Monkhorst-Pack 网格大小为 $8 \times 8 \times 8$, 原子间的相互作用力的收敛标准为 0.01 eV/Å, 能量的收敛标准为 1 meV/atom. 本文的计算是用 VASP [17–19] 程序完成, 参与计算的价态电子: Te 为 $5s^2 5p^4$, Zn 为 $3d^{10} 4s^2$.

3 结果与讨论

3.1 基本性质及结构相变

首先分别选取 ZB 结构和 CB 结构实验上测量出的晶格参数, 在 0 GPa 下对原胞进行几何优化, 计算出能量的最小值, 此时得到最稳定的结构. 然后以此结构为基础改变晶格参数来计算总能量, 做出总能量随体积变化的关系曲线. 最后, 用 Brich-Murnghan 状态方程 [20]

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

进行数据拟合, 其中, E_0 和 V_0 分别代表压力为 0 GPa 时原胞的总能量和体积, B_0 为体模量, B' 为体模量对压力的一阶导数.

图 1 给出了两种结构原胞的总能量随体积变化的关系曲线, 其中不同形状的点代表计算值, 实线代表用方程 (1) 拟合的结果. 结构优化后的晶格常数、拟合出的体模量 B_0 及体模量对压力的一阶导数 B' 分别列于表 1 中. 从表 1 可以看出, ZB 结构的晶格参数和其他结果符合得较好, 但是 CB 结构的晶格参数和实验值相差较大, 理论结果和实验上静态测量的数据存在一定的误差. 两种结构的 B_0 和 B' 与实验和理论结果都符合得很好, 将其代入方程即可得到不同结构的状态方程.

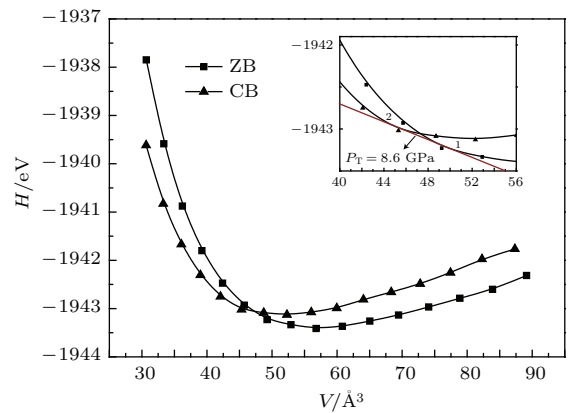


图 1 两种结构原胞的总能量与体积的关系, 内插图为相变压力的求解图

Fig. 1. Primitive cell total energy versus volume of two structures. The inset shows the solving method of phase transition pressure.

表 1 两种结构的参数及与其他实验值和计算值的比较
Table 1. Parameters of two structures and other compared experimental and calculated values.

	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	B_0/GPa	B'
本文值	6.101	6.101	6.101	49.0	4.87
ZB 结构					
实验值 [21]	6.103	6.103	6.103	50.9	5.04
计算值 [5]	6.171	6.171	6.171	42.7	4.90
本文值	4.318	4.318	9.567	50.1	4.41
CB 结构					
实验值 [22]	4.092	4.092	9.376		
计算值 [23]	4.305	4.305	9.899	51.4	4.50

从图 1 可以看出, 在零压下, ZB 结构比 CB 结构更加稳定, 但随着压力的增加, 前者会向后者发生结构转变. 通常情况下, 由室温引起的熵 ($-TS$) 对吉布斯自由能 ($G = H - TS$) 的贡献很小, 可以

忽略不计, 因此可以通过焓对体积的变化来研究相变压力和临界体积. 因为总能量与体积的两条关系曲线存在一条公切线, 这条公切线的斜率的负数就是相变压力^[9]. 如图1内插图所示, 公切线和两条曲线的切点分别为1和2, 利用这种方法求得相变压力 P_T 为8.6 GPa, 本文结果比实验值9.5 GPa^[7], 8.9 GPa^[8]和理论值9.0 GPa^[10]偏小一些, 但是比理论值8.06 GPa^[9]还是偏大. 结果表明, 当压力达到8.6 GPa时, ZB结构向CB结构转变, 路径1—2代表两者共存的混合相.

同时, 从切点1和2还可以求出ZB和CB结构的相对临界体积(以最稳定的ZB结构原胞体积 V_0 为标准), 分别为0.870和0.796. 这表明, 当压力达到8.6 GPa时, ZB晶胞的体积相对稳定结构缩小了13.0%, 此时开始转变为CB结构, 相变后的体积压缩率为7.4%. 为了进一步研究相变前后体积的变化, 同时给出了以两种结构的归一化体积(以 V_0 为标准)随压力的变化, 如图2所示. 结果表明, 当压力为8.6 GPa时, 两种结构的相对临界体积分别

为0.877和0.797, 相变后的体积压缩率为8.0%. 用两种方法求解出的相对临界体积比较接近, 同时和其他研究进行了比较, 对比结果列于表2. 这里 P_T , V_C^{ZB} , V_C^{CB} 和 $\Delta V/V_0$ 分别代表相变压力、ZB结构的相对临界体积、CB结构的相对临界体积和体积压缩率.

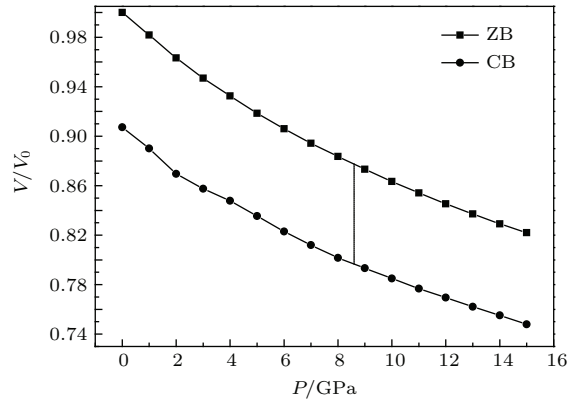


图2 两种结构的归一化体积与压力的关系
Fig. 2. Normalized volume versus pressure of two structures.

表2 相变压力和原胞体积
Table 2. Phase transition pressure and primitive cell volume.

		P_T/GPa	$V_C^{ZB}/\text{\AA}^3$	$V_C^{CB}/\text{\AA}^3$	$\Delta V/V_0$
本文结果	$H-V$ 图	8.6	0.870	0.796	7.4%
	V/V_0-P 图		0.877	0.797	8.0%
	实验值	9.5 ^[7] , 8.9 ^[8]			
	计算值	8.06 ^[9] , 9.0 ^[10]	0.889 ^[9]	0.799 ^[9]	9.0% ^[9] , 7.1% ^[23]

3.2 电子结构

为了对比, 将ZB结构和CB结构的平面波截止能量和第一布里渊区沿对称方向的 K 点取样设置一致. 图3为两种结构在不同压力下的总电子态密度(DOS). 从图3可以看出, 当压力为0 GPa时, ZB结构的电子能级分布主要分为三个区域: 在-11.7—-10.1 eV的范围内, 能带比较狭窄, 表现出较强的定域性, 与价带内其他能级没有明显的相互作用, 主要来源于Te原子的s电子, 构成了下价带区域; 从-7.3 eV到价带顶的范围内, 能级分布比较宽, 表现出明显的非定域性, 主要来源于Te原子的s和p电子及Zn的d电子; 2.2 eV以上的范围是导带区域, 导带底主要由Te原子的s和p电子及少量的Zn原子的s电子构成. 价带顶和导带底之间形成了较大的能隙, 说明ZB结构的ZnTe是一种宽

带隙半导体材料. 随着压力的增加, ZB结构价带区域内的电子向低能量方向移动, 而导带区域内的电子向高能量方向移动, 导致价带和导带间的能隙

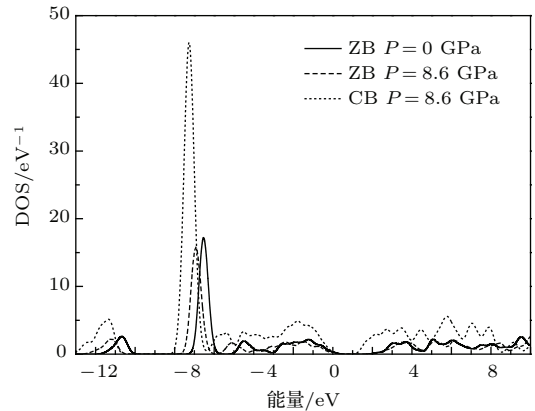


图3 两种结构的总电子态密度
Fig. 3. Total DOS of two structures.

增大. 当向CB结构转变后, 电子态密度峰明显增强, 能级均向低能量方向移动, 尤以导带底更加明显, 导致价带和导带间的能隙明显减小.

为了研究结构相变前后电子能级分布的变化, 分别计算了两种结构各原子的分波态密度(PDOS), 结果如图4和图5所示. 从图4和图5可以看出: 1) 和ZB结构的价带区域相比, CB结构的电子分布均向低能量方向出现了红移; 2) 在导带区域内, CB结构电子分布区域明显变窄, 能级

交叠更加明显; 3) 相变发生后, CB结构sp和sd电子杂化现象一直存在, 这是其能够稳定存在的原因. 说明高压导致了能级的大量重叠和重新分布, 产生了一些新的能带, 但是并没有出现如ZnS材料高压导致的价带顶和导带底能级交叠而转变为金属性的现象^[24], 依然表现出明显的半导体特性. Cui等^[11]也发现, 随着温度的升高, CB结构ZnTe电阻率降低, 从而证明是一种窄带隙半导体材料.

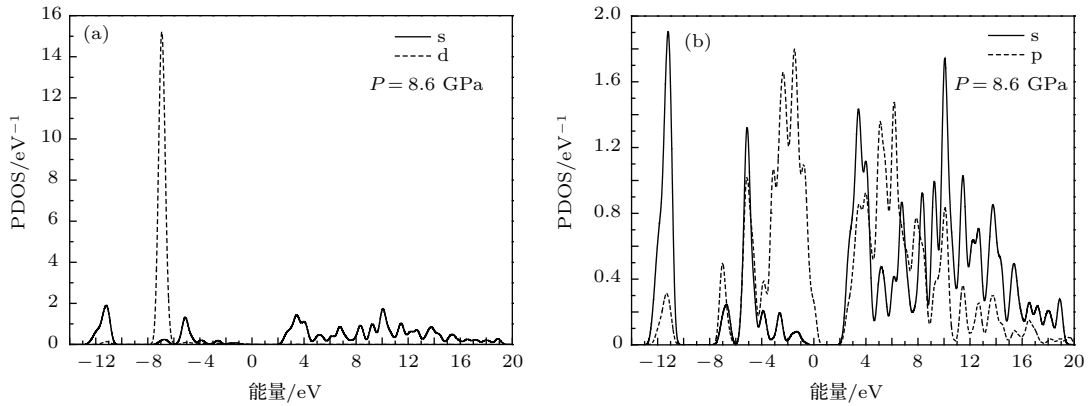


图4 (a) ZB结构的Zn原子电子态密度; (b) ZB结构的Te原子电子态密度
Fig. 4. (a) PDOS of Zn in ZB structure; (b) PDOS of Te in ZB structure.

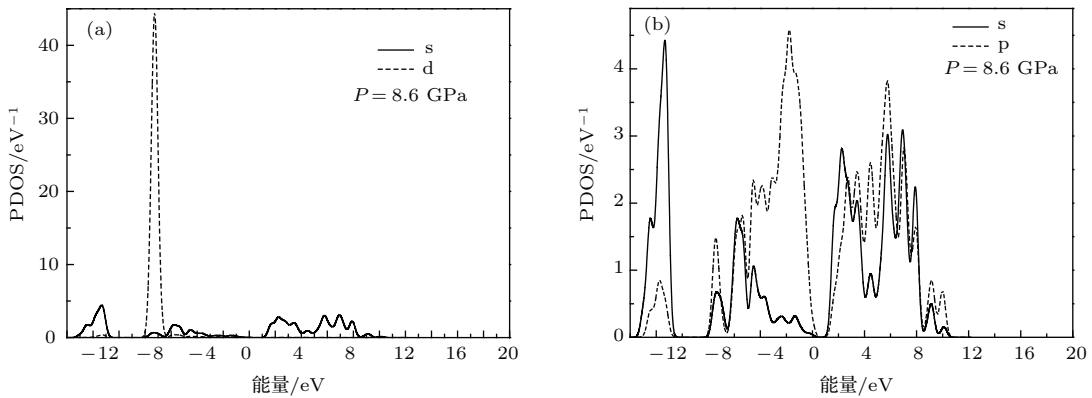


图5 (a) CB结构的Zn原子电子态密度; (b) CB结构的Te原子电子态密度
Fig. 5. (a) PDOS of Zn in CB structure; (b) PDOS of Te in CB structure.

为了进一步分析高压对电子结构的影响, 图6给出了两种结构在不同压力下的能带结构图. 从图6(a)可以看出, 没有加压时, ZB结构的ZnTe是一种典型的直接带隙半导体, 在布里渊区的高对称点G处, 直接带隙宽度为1.39 eV, 比实验值2.3 eV小0.91 eV左右, 这主要是由于采用密度泛函理论中的GGA计算基态能级时带隙偏小所致^[25,26], 但是不影响布里渊区内的能量色散关系, 基本特征与文献^[26]一致. 从图6(b)可看出, 当压

力增至8.6 GPa时, 直接跃迁形成的带隙为2.01 eV, 此时ZnTe是一种不稳定的过渡结构, 将向CB结构转变, 能带图如图6(c)所示. 由于CB结构属于三斜晶系, 对称性降低, 形成了一种大量能级交叠且更加复杂的能带图, 表现出沿G → K对称方向的间接带隙半导体特性, 带隙大小为0.98 eV. 文献^[10]用GGA的方法给出了在9.0 GPa下间接带隙的理论值为0.79 eV. Strössner等^[27]用测量吸收光谱的方法得到了该结构ZnTe在相变压力下的带

隙大小为2.5 eV, 考虑到用吸收光谱来确定间接带隙大小可能存在较大的误差, 又由于计算值比实验结果偏小0.9 eV左右(图6(a)), 所以本文的计算值还是可信的.

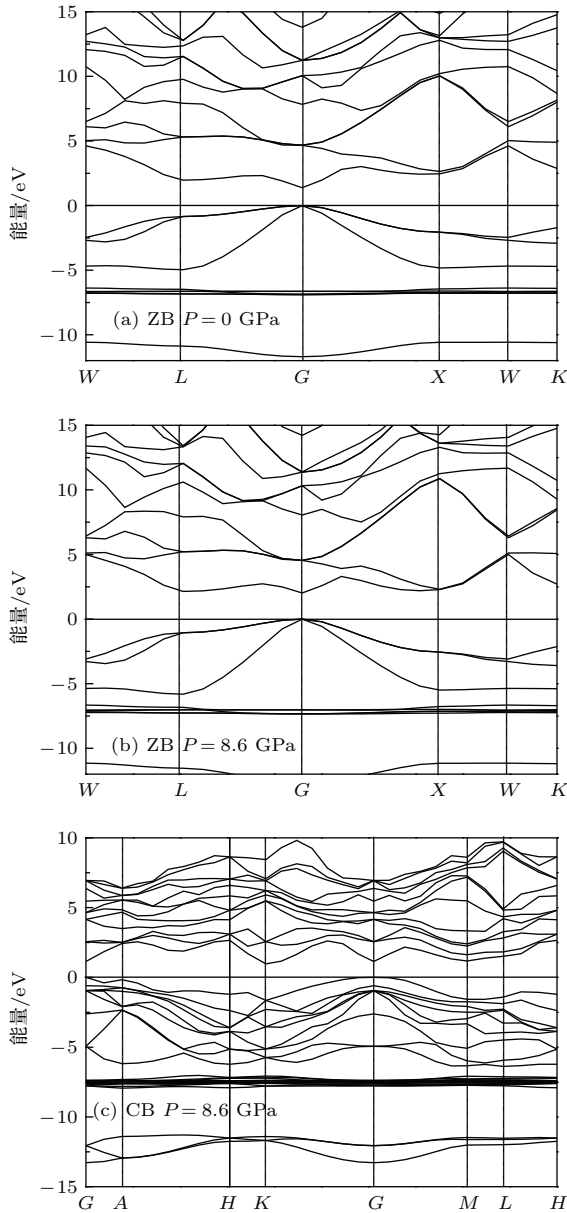


图6 两种结构在不同压力下的能带图

Fig. 6. Band structure of two structures under pressures.

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 和 ϵ_2 描述晶体的光学性质, 也可以用 n 和 k 来描述晶体的光学性质. 利用

Kramers-Krönig关系, 可以推导出晶体的介电函数的实部、虚部、折射率等 [28,29].

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

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (3)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (4)$$

其中, p 为积分的主值,

$$p \int_0^\infty \equiv \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-\delta} + \int_{\omega+\delta}^\infty \right).$$

从介电函数虚部出发可以推导出复折射率、吸收系数、反射系数等其他光学常数, 因此介电常数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 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常数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 决定 [30]. 从某种意义上来说, 复介电函数虚部比宏观光学常数更能表征材料的物理特性. 当 $\omega = 0$ 时, 可以通过 (2) 式求出宏观介电常数 $\epsilon_1(0)$, 即在静电场中没有考虑耗损时的介电常数.

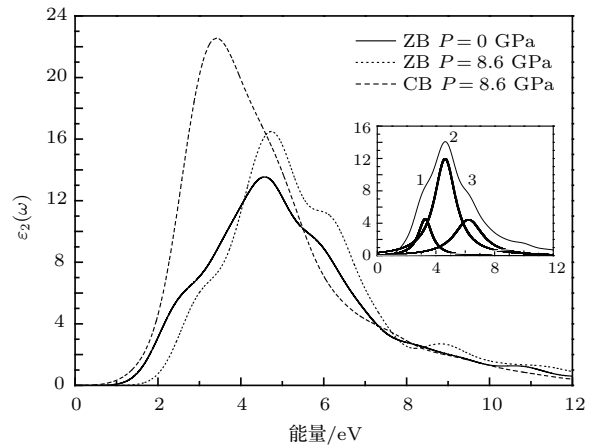


图7 两种结构在不同压力下的介电函数虚部, 内插图为ZB结构在0 GPa时的分峰图

Fig. 7. Imaginary part of dielectric function of two structures under pressures. The inset is the peak resolving result of ZB structure at 0 GPa.

图7为两种结构在不同压力下的介电函数虚部. 当压力为0 GPa时, ZB结构在1.08 eV附近存在光学吸收阈值, 这一能量与前面计算的带隙大小相对应. 能量大于吸收阈值的介电峰是由不同能级间的电子跃迁产生的. 从图7内插图可以看出, 介电函数在0—8.0 eV区域内出现了三个峰, 其中峰2最为明显. 介电峰的分布和电子结构直接相关,

结合 DOS 和能带结构图可以看出: 峰1 能量约为 3.2 eV, 主要来自于 Zn 5s 与 Te 5p 电子间的跃迁; 峰2 能量约为 4.6 eV, 主要来自于 Te 5p 与 Zn 3d 电子间的跃迁; 峰3 能量约为 6.1 eV, 主要来自于 Te 5s 与 Zn 3d 电子间的跃迁. 当压力达到相变压力 8.6 GPa 时, ZB 结构介电函数分布出现了明显的蓝移现象, 峰1 减弱, 峰2 和峰3 增强, 这说明压力的增大改变了不同能级间的跃迁概率. 当 ZB 结构转化为 CB 结构后, 介电函数分布出现了反常的红移现象, 峰1 和峰3 几乎同时消失, 峰2 对应的峰值明显增加, 能量变为 3.40 eV. 这说明转化为 CB 结构后, 能级分布范围变窄, 价键重叠和轨道杂化增强, 更有利于不同能级间的电子跃迁, 此时 Te 5p 与 Zn 3d 间的跃迁占主导地位.

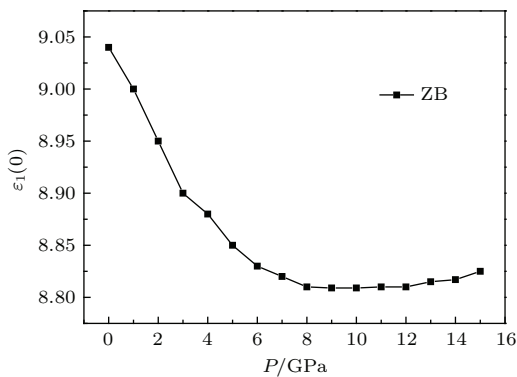


图8 ZB 结构在不同压力下的宏观介电常数

Fig. 8. Macroscopic dielectric function of ZB structure under pressures.

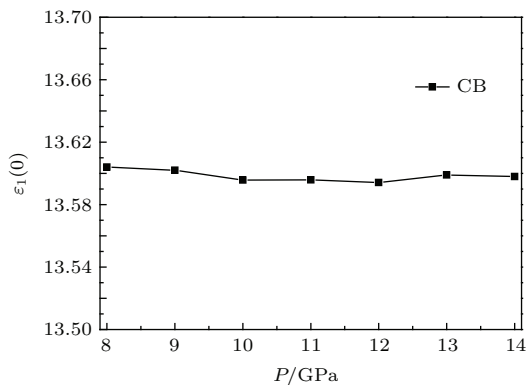


图9 CB 结构在不同压力下的宏观介电常数

Fig. 9. Macroscopic dielectric function of CB structure under pressures.

图8 和图9 分别给出了两种结构在不同压力下的宏观介电常数 $\epsilon_1(0)$. 当压力为 0 GPa 时, ZB 结构的 $\epsilon_1(0) = 9.04$, 和文献 [31] 的结果 9.02 几乎一致, 但是比实验值 7.3 [32] 和理论值 6.69 [33] 偏大一

些. 随着压力的增加, ZB 结构逐渐向间接带隙半导体结构转变 [34], 所以 $\epsilon_1(0)$ 减小. 当增至相变压力附近时, 出现了一个平台, 接着缓慢增加. Khenata 等 [31] 的研究结果证明, ZB 结构的 $\epsilon_1(0)$ 也随着压力增加而缓慢减小, 但是没有考虑到后期的结构变化情况. 后来, 材料的空间结构发生变化, $\epsilon_1(0)$ 值将发生突变. 当转化为 CB 结构后, $\epsilon_1(0)$ 突然增至 13.60. 随着压力的增加, $\epsilon_1(0)$ 值几乎不受压力的影响.

4 结 论

利用密度泛函理论下的 PAW 和 GGA 方法, 对 ZB 和 CB 结构 ZnTe 的原胞体积、电子结构和光学性质进行了研究. 结果表明, 当压力为 8.6 GPa 时, ZnTe 由 ZB 结构转变为 CB 结构, 体积缩小, 没有出现其他硫族锌化物高压导致的金属化现象, 而是呈现出间接带隙半导体特性, 同时带隙变小. 相变后, 轨道杂化增强, Te 5p 与 Zn 3d 间的电子跃迁占主导地位, 介电函数虚部大小明显增加. ZB 结构的宏观介电常数随压力的增加而减小, 而 CB 结构的宏观介电常数几乎保持不变. 关于高压对 ZnTe 材料的宏观介电常数的影响的研究还很少, 该结果为高压下材料在静电场中的极化研究提供了一些理论依据和参考.

参考文献

- [1] Mitchell D W, Das T P 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16449
- [2] Bozzini B, Baker M A, Cavallotti P L, Cerri E, Lenardi C 2000 *Thin Solid Films* **361** 388
- [3] Ishizaki T, Ohtomo T, Fuwa A 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 255
- [4] Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B, Abakumov A M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1163
- [5] Tan J J, Ji G F, Chen X R, Gou Q Q 2010 *Commun. Theor. Phys.* **53** 1160
- [6] Samara G A, Drickamer H G 1962 *J. Phys. Chem. Solids* **23** 124
- [7] Camacho J, Loa I, Cantarero A, Syassen K 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 739
- [8] Nelmes R J, McMahon M I, Wright N G, Allan D R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1805
- [9] Lee G D, Ihm J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7622
- [10] Soykan C, Özdemir Kart S 2012 *J. Alloys Compd.* **529** 148
- [11] Cui X Y, Hu T J, Yang J, Han Y H, Li Y, Liu C L, Wang Y, Liu B, Ren W B, Su N N, Liu H W, Gao C X 2011 *Phys. Status Solidi C* **8** 1676

- [12] Biering S, Schwerdtfeger P 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 034705
- [13] Wang J R, Zhu J, Hao Y J, Ji G F, Xiang G, Zou Y C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 186401 (in Chinese) [王金荣, 朱俊, 郝彦军, 姬广富, 向钢, 邹洋春 2014 物理学报 **63** 186401]
- [14] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [15] Perdew J P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [18] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [20] Jaffe J E, Hess A C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7903
- [21] Madelung O 1982 *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology* (Berlin: Springer-Verlag) pp34–36
- [22] McMahon M, Nelmes R J, Wright N G, Allan D R 1994 *High-pressure Science and Technology* Colorado Springs, USA, June 28–July 2, 1993 p633
- [23] Franco R, Mori-Sánchez P, Recio J M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195208
- [24] Li J H, Cui Y S, Zeng X H, Chen G B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 077102 (in Chinese) [李建华, 崔元顺, 曾祥华, 陈贵宾 2013 物理学报 **62** 077102]
- [25] Stampfl C 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [26] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Svensson B G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155104
- [27] Strössner K, Ves S, Kim C K, Cardona M 1987 *Solid State Commun.* **61** 275
- [28] Huang K, Han R Q 1988 *Solid-State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p438 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 438 页]
- [29] Shen X C 1992 *The Spectrum and Optical Property of Semiconductor* (Beijing: Science Press) p76 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光谱和光学性质 (北京: 科学出版社) 第 76 页]
- [30] 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]
- [31] Khenata R, Bouhemadou A, Sahnoun M, Reshak Ali H, Baltache H, Rabah M 2006 *Comput. Mater. Sci.* **38** 29
- [32] Kootstra F, de Boeij P L, Snijders J C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7071
- [33] Bilal M, Shafiq M, Ahmad I, Khan I 2014 *J. Semicond.* **35** 0720011
- [34] Hu Y J, He K H 2014 *Chin. J. High Pressure Phys.* **28** 641 (in Chinese) [胡永金, 何开华 2014 高压物理学报 **28** 641]

Structural phase transition, electronic structures and optical properties of ZnTe^{*}

Hu Yong-Jin^{1)†} Wu Yun-Pei¹⁾ Liu Guo-Ying¹⁾ Luo Shi-Jun¹⁾ He Kai-Hua²⁾

1) (School of Science, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China)

2) (School of Mathematics and Physics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(Received 11 March 2015; revised manuscript received 5 August 2015)

Abstract

The equations of state and phase transition of ZnTe in zinc blende (ZB) and cinnabar (CB) structures under high pressure are investigated by the projected augmented wave method in the scheme of density functional theory. The primitive cell volumes, electronic structures and optical properties are also predicted before and after phase transition. The variations of the calculated total energy with volume, for the structures of ZB and CB, yield the information about the static equation of state and phase stability. The results show that the ZB phase of ZnTe has lower energy, and is more stable than its CB phase. The pressure-induced transition occurs along the common tangent line connecting the tangential points on the two enthalpy-volume curves. The calculations show that the phase transition pressure is 8.6 GPa from the ZB structure to the CB structure. The value is also compatible with those of other available theoretical and experimental results. Just before the ZB phase is transferred to the CB phase at about 8.6 GPa, the volume is reduced by 13.0% relative to the former volume at the ambient pressure condition. The calculated critical volumes and volume compressibilities by using two methods agree well with other results in the literature. The lattice parameters and equations of state of the two structures are also obtained. Metallization case of other similar materials such as ZnS caused by high pressure does not occur here. The CB phase has the behavior of indirect band gap with 0.98 eV along the symmetry of $G \rightarrow K$. After phase transition, the distributions of density of states of Zn and Te atoms of the CB structure shift towards lower energy, especially in the conduction band bottom, and the band gap decreases. Energy level overlapping is more obvious in the CB structure, and orbital hybridizations still exist, that is the reason why it is the stable phase under high pressure condition. Stronger orbital hybridization helps the transitions between Te 5p and Zn 3d electrons. The main peak of imaginary part of dielectric constant is enhanced apparently with abnormal red shift, while other two peaks disappear at the same time. Macroscopic dielectric constant of ZB structure decreases as pressure increases. For CB structure, the macroscopic dielectric constant with 13.60 eV is not affected by pressure. The results provide a theoretical basis for the polarization research of ZnTe material in static electric field under high pressure.

Keywords: density functional theory, structural phase transition, electronic structure, optical property

PACS: 78.55.Et, 71.15.Mb, 74.62.Fj, 91.60.Hg

DOI: 10.7498/aps.64.227802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41474067) and the Scientific Research Foundation of the Education Department of Hubei Province, China (Grant No. B20122301).

† Corresponding author. E-mail: yjhu@huat.edu.cn