

ZnSe 高压物性的第一性原理研究

王海燕¹, 韩文君¹, 李 丹², 李旭升¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000;

2. 攀枝花学院材料工程学院, 攀枝花 617000)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了 ZnSe 的三种结构岩盐结构(RS)、闪锌矿结构(ZB)及六方纤锌矿结构(WZ)的结构性质. 通过等焓原理得到 ZnSe 从 ZB 结构转变为 RS 结构的相变压强约为 15.5 GPa, 与实验值符合得比较好. 计算出 ZnSe 在不同压强下 ZB 结构的弹性常数, 通过准谐德拜模型得到不同温度下 ZB 结构的热膨胀系数与压强的关系等热力学性质.

关键词: ZnSe; 高压; 物理性质; 第一性原理

中图分类号: O521+.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)06-1239-04

First-principles study of high-pressure physical properties of ZnSe

WANG Hai-Yan¹, HAN Wen-Jun¹, LI Dan², LI Xu-Sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Materials Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Using the first-principles method based on density functional theory we study the structural properties of zinc-blende structure, rocksalt structure and hexagonal wurtzite structure of ZnSe. At the same time, according to the isoenthalpy principle, we have found the transition pressure from zinc-blende to rocksalt is about 15.5 GPa, which is in good agreement with the experimental result. The elastic constants of ZnSe with zinc-blende structure under different pressures are calculated. The relationship between the thermal expansion coefficient and the pressure at different temperatures are obtained based on the quasi-harmonic Debye model.

Keywords: ZnSe; High pressure; Physical properties; First-principles

1 引言

ZnSe 是一种很好的发光材料, 也是一种优秀的红外窗口材料. 它具有可调谐范围宽, 激发态吸收小, 吸收和发射截面大以及室温下量子效率高、优异的性能. 因其熔点较高、热膨胀系数低、硬度高、禁带宽度大, 在高温下具有良好的力学性能, 耐热冲击, ZnSe 材料在科研、教学、激光技术、放射量

测定以及电信、电子等生产领域有着重要的作用^[1-2]. 对半导体纳米晶的研究又进一步地掀起对 ZnSe 材料研究的热潮^[3, 4].

ZnSe 晶体有闪锌矿结构(ZB)、氯化钠结构(RS)和六方纤锌矿结构(WZ)三种结构. 杨维清等^[5]利用平面波密度泛函理论根据等焓原理计算得 ZnSe 由闪锌矿结构转变为氯化钠结构的相变压强为 16.8 GPa; Smelyansky 等^[6]通过 FLAPW

预测其由闪锌矿结构转变为氯化钠结构的相变压强为 20.8 GPa, 通过 NAO+GC 的方法计算得到相变压强为 16.9 GPa. 由此可见, 不同的计算方法得到的相变压强存在一定的分歧. 实验上 Karzel^[7]用 X 射线衍射实验得到由闪锌矿结构转变为氯化钠结构的相变压强为 13.5 GPa; Lin^[8]在拉曼散射光谱中发现相变压强为 14.4 GPa; 金恩姬等^[9]通过原位高压 ADXD 实验研究观察到 ZnSe 的相变压强为 12.6 GPa. 实验上测得的相变压强均低于理论计算结果. 由于 ZnSe 的相变压强在实验和理论上研究结果存在一定分歧, 因此本文利用第一性原理方法对 ZnSe 三种结构的晶格常数、相变及一些热力学性质进行理论研究, 对 ZnSe 的相关性质进行一些补充, 相对于其他人的计算工作适当提高了计算精度.

2 计算方法和模型

本文采用基于密度泛函理论的平面赝势波方法对 ZnSe 晶体的进行理论计算, 平面波截断能 (cut-of energy) 为 394.6 eV, 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA), 交换关联势取 Perdew Burke Ernzerhof (PBE)^[10]. 并采用超软赝势 (USPP)^[11], 分别把 Zn 原子的 $3d^{10}4s^2$, Se 原子的 $4s^24p^4$ 作为价电子, 其他轨道视为芯电子. ZB、RS 结构的布里渊区采用 $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-pack^[12] 形式的特殊 K 点, WZ 结构的布里渊区采用 $7 \times 7 \times 4$ Monkhorst-pack 形式的特殊 K 点. 在自洽运算中, 原子之间相互作用力的收敛设为 1.0×10^{-6} eV/atom.

运用准谐德拜方程^[13]计算 ZnSe 晶体的热力学性质, 在该模型中, 非平衡 Gibbs 函数 $G^*(V; P, T)$ 形式如下

$$G^*(V; p, T) = E(V) + pV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (1)$$

在等式的右边, $E(V)$ 表示原胞的总能量, p, V 分别表示恒定的流体静压和体积, A_{vib} 表示振动的 Helmholtz 自由能, 表达式为

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nkT \left\{ \frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln[1 - e^{-\Theta/T}] - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right\} \quad (2)$$

式中 n 表示每个原胞中包含的原子数, $D\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ 为德拜积分, 它的表达式为

$$D\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3)$$

对于各向同性的固体来说, Θ 可表达为

$$\Theta = \frac{\eta}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (4)$$

M 是每个原胞中分子的质量, ν 为泊松比率, 取 0.25, η 为约化普朗克常量, k 为玻尔兹曼常数, B_s 表示晶体压缩率的绝热体弹模量

$$B_s \simeq B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (5)$$

利用 Gibbs 函数

$$\left(\frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (6)$$

即可得到热力学方程.

等温弹性模量 B_T , 热容 C_V , 热膨胀系数 α 分别用下式表示:

$$B_T(p, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; p, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \quad (7)$$

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (9)$$

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性

通过计算得到 ZnSe 在零温零压下 ZB、RS、WZ 三种结构的晶格参数 a, b 和 c , 体弹模量 B_0 , 及其一阶导数 B_0' , 如表 1 所示. 结果发现本文的计算结果与实验结果以及他人的计算结果比较吻合.

表 1 ZB、RS 和 WZ 三种结构 ZnSe 的晶格常数 a, b 和 c , 体弹模量 B_0 及其对压强的一阶导数 B_0'

Tab. 1 Calculated structural parameters, lattice constants a, b and c , bulk modulus B_0 and the first derivative of pressure B_0' for the ZB、RS and WZ structures of ZnSe

结构	方法	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	B_0/GPa	B_0'
ZB	本工作	5.97	5.97	56.42	4.38
	实验	5.67 ^b	5.67	69.30	
	理论	5.82 ^c	5.82	52.92	4.05
		5.54 ^a	5.74	72.44	4.02
RS	本工作	5.73 ^d	5.73	57.16	4.48
	本工作	5.83	5.83	71.96	4.74
	实验	5.29 ^b	5.30	104.00	
	理论	5.43 ^c	5.43	74.16	4.92
5.37 ^d		5.37	69.50	4.59	
WZ	本工作	5.17 ^a	5.17	90.72	4.92
	本工作	3.94	7.19	52.47	3.75
	实验	3.99 ^e	6.62		
	理论	4.05 ^d	6.64	56.34	4.60

^a文献[6], ^b文献[7], ^c文献[8], ^d文献[14], ^e文献[15].

3.2 相变

计算得到 ZB 和 RS 结构 ZnSe 的焓与压强的关系,如图 1 所示. 根据等焓原理可得, ZnSe 从闪锌矿结构转变为氯化钠结构时的相变压强为 15.5 GPa,与刘玉孝等人^[14]的计算结果 14.95 GPa 相差不大. 比杨维清等人^[5]和 Smelyansky 等人^[6]的计算结果更接近于实验值^[7-9].

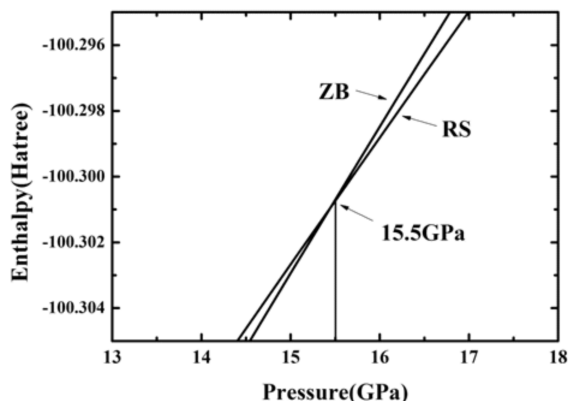


图 1 ZnSe 的 ZB 结构与 RS 结构 $E-p$ 曲线

Fig. 1 Enthalpy-pressure curves for RS and ZB phases of ZnSe

3.3 弹性性质

不同压力下 ZB 结构 ZnSe 的弹性常数如表 2 所示. 在 0、3、6、9、12、15 GPa 的压强下, ZB 结构的弹性模量矩阵元 C_{11} 、 C_{12} 随着压强的增加而增大,而压强的变化对 C_{44} 的影响不大. C_{11} 和 C_{12} 随压强的变化关系近似为: $C_{11} = 84.45 + 3.35p$, $C_{12} = 47.15 + 4.12p$.

表 2 不同压强下 ZB 结构 ZnSe 的弹性常数

Tab. 2 Calculated the elastic constants for ZB structures of ZnSe under different pressure

p/GPa	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
0	81.58	43.07	42.60
3	97.93	64.39	40.27
6	105.64	72.62	42.55
9	113.58	83.82	43.24
12	124.25	96.03	40.21
15	134.59	108.35	40.69

3.4 热力学性质

3.4.1 状态方程 当压强约为 15.5 GPa 时, ZnSe 由 ZB 结构转变为 RS 结构. 图 2 是本文得到的不同温度下 ZB 和 RS 结构的 ZnSe 压强与体积比的关系. V_0 是温度为 0 K 时两种结构的原胞体

积. 从图中可以看出不同温度下 ZB 和 RS 结构 ZnSe 的体积比均随着压强的增加而呈下降的趋势. 温度越高, ZB 结构 ZnSe 的压强与体积比曲线越弯曲, 表明在高温下体积对压强的变化更加敏感. 而对于 RS 结构 ZnSe, 由图中可以看出在 0、700、1400 K 的温度下, 压强与体积比的曲线几乎重合在一起, 也就是说温度对它的影响并不明显.

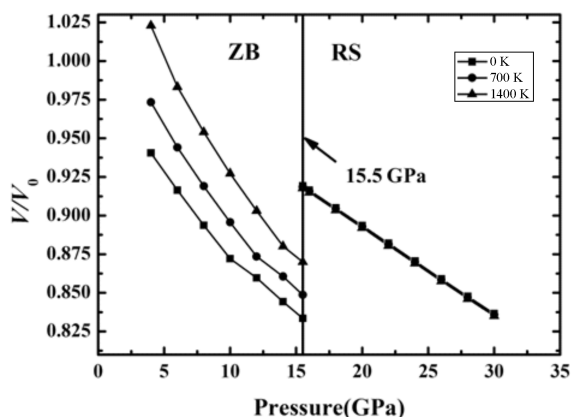


图 2 ZB 和 RS 结构 ZnSe 的体积比随压强的变化曲线

Fig. 2 Calculated ratio of volume for ZB and RS phase of ZnSe versus pressure at different temperatures

3.4.2 热膨胀系数 不同温度下 ZB 结构 ZnSe 的热膨胀系数与压强的关系如图 3 所示. 在给定的温度下, 热膨胀系数随着压强的增大而减小, 温度越高热膨胀系数的下降的越快. 此外, 在相同的压强下温度越高热膨胀系数越大.

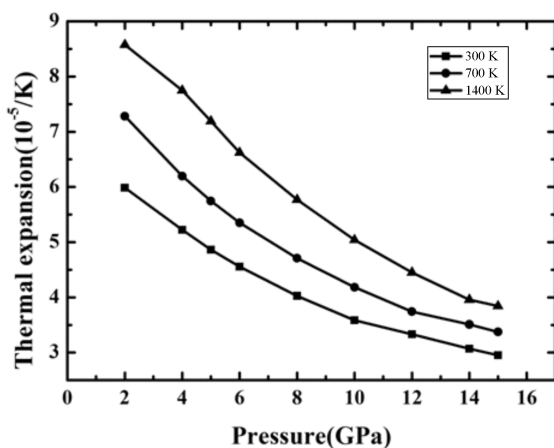


图 3 不同温度下 ZB 结构 ZnSe 的热膨胀系数随压强的变化曲线

Fig. 3 The relation between the coefficient of thermal expansion and pressure for ZB phase of ZnSe under different temperatures

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理对

ZnSe 进行研究, 计算得到其 ZB 结构、RS 结构和 WZ 结构的晶格常数、体弹模量 B_0 及其一阶导数 B_0' , ZB 结构和 RS 结构在不同压强下的能量, 不同压强下的体积比, ZB 结构的弹性性质以及热膨胀系数. 计算结果表明, 根据等焓原理可得 ZnSe 由 ZB 结构转变为 RS 结构的相变压强约为 15.5 GPa, 与实验值符合得比较好. ZB 结构在高温下体积对压强的变化更加敏感, 对于 RS 结构温度对它的影响并不明显. 对于弹性性质, 在 0、3、6、9、12、15 GPa 的压强下, ZB 结构的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 随着压强的增加而增大, 而压强的变化对弹性模量 C_{44} 的影响不大. 在给定的温度下, 热膨胀系数随着压强的增大而减小, 温度越高热膨胀系数的下降的越快, 此外, 在相同的压强下温度越高热膨胀系数越大.

参考文献:

- [1] 陈红霞, 杜思洁. ZnSe 小团簇结构稳定性和电子性质研究[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 789.
- [2] 陈红霞. Cr 掺杂 ZnSe 团簇结构和磁性质[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 429.
- [3] 周恩民, 程正富, 郑瑞伦, 等. 非简谐振动和形变对 ZnSe 类石墨烯德拜温度热容量以及极性的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 1056.
- [4] Ji Y P, Jeong D W, Lim K M, *et al.* Multimodal luminescence properties of surface-treated ZnSe quantum dots by Eu [J]. Appl Surf Sci, 2017, 415: 8.
- [5] 杨维清, 罗从正, 朱俊. ZnSe 弹性常数和相变的从头计算[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 24: 439.
- [6] Smelyansky V I, Tse J S. Theoretical study on the high-pressure phase transformation in ZnSe [J]. Phys Rev B, 1995, 52: 4658.
- [7] Karzel H, Potzel W, Kofferlein M, *et al.* Lattice dynamics and hyperfine interaction in ZnO and ZnSe at high external pressures [J]. Phys Rev B, 1996, 53: 11425.
- [8] Lin C M, Chuu D S, Yang T J, *et al.* Raman spectroscopy study of ZnSe and $Zn_{0.84}Fe_{0.16}Se$ at high pressures [J]. Phys Rev B, 1997, 55(1): 79425.
- [9] 金恩姬, 姚立德, 王菲菲. 高压下 ZnSe 纳米带的结构相变及拉曼散射研究[J]. 高压物理学报, 2009, 23: 241.
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865.
- [11] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892.
- [12] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13: 5188.
- [13] Blanco M A, Francisco E, Luana V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. Comput Phys Commun, 2004, 158: 57.
- [14] 刘玉孝, 伍丽莎, 齐云. ZnSe 高压相变和声子谱的第一性原理研究[J]. 高压物理学报, 2017, 31: 97.
- [15] Ferahtia S, Saib S, Bouarissa N, *et al.* Structural parameters, elastic properties and piezoelectric constants of wurtzite ZnS and ZnSe under pressure [J]. Superlattice Microst, 2014, 67: 88.

引用本文格式:

- 中文: 王海燕, 韩文君, 李丹, 等. ZnSe 高压物性的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 1239.
- 英文: Wang H Y, Han W J, Li D, *et al.* First-principles study of high-pressure physical properties of ZnSe [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, Year, 2018, 55: 1239.