

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.06.019

中等尺寸 ZnSe 团簇结构稳定性和电子性质研究

陈红霞, 巢丽洁

(盐城师范学院新能源与电子工程学院, 盐城 224000)

摘要: 文章研究了中等尺寸的 $(\text{ZnSe})_n$ ($n=24, 28, 36, 48$) 团簇的结构稳定性和电子性质. 通过手工搭建和从体材料中切割得到团簇构型, 并参考了其它 II-IV 族团簇的一些低能结构, 使用 DMol 软件包进行结构优化和能量计算. 研究表明, 中等尺寸的 $(\text{ZnSe})_n$ 团簇, 当 $n=24, 28$ 和 36 时, 笼状和管状结构的能量最低; 当 $n=48$ 时, 纤锌矿 (WZ) 体材料结构的能量最低; 笼状结构、管状结构具有相对较大的 HOMO-LUMO 能隙, 而洋葱结构和 WZ 体材料结构的能隙相对较小.

关键词: 团簇; 结构; 电子性质; 密度泛函理论

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2017)06-1250-07

Study on structural stabilities and electronic properties of medium size ZnSe clusters

CHEN Hong-Xia, CHAO Li-Jie

(College of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224000, China)

Abstract: Structural stabilities and electronic properties of medium sized $(\text{ZnSe})_n$ ($n = 24, 28, 36, 48$) clusters are investigated in this paper. The starting configurations are generated by handmade construction or cutting from bulk material. Some low-energy structures of other II-IV clusters are also considered. The structure optimizations and energy calculations were performed using DMOL package. The results show that the energies of tubular and cage structures are the lowest when $n=24, 28$ and 36 , and the energy of wurtzite (WZ) bulk material is the lowest when $n=48$. The tubular and cage structures have relatively large HOMO-LUMO gaps, whereas for the onion-like structures and the WZ bulk materials, their energy gaps are smaller than those of the cage and tube structures.

Keywords: Cluster; Structure; Electronic property; Density functional theory

1 引言

ZnSe 属直接带隙 II-VI 族半导体, 是制造蓝光半导体激光器件、非线性光热器件和红外器件的重要原料^[1]. ZnSe 作为一种重要的半导体光电材料, 具有极大的潜在应用价值, 在光致发光和电致发光器件、激光器、红外探测器以及太阳能电池等研究领域有广泛的应用^[2].

Matxain 等人研究 $(\text{ZnSe})_n$ ($n=2\sim 9$) 小团簇的结构和稳定性时发现, 在 $(\text{ZnSe})_n$ 小团簇结构

中, 当 $n<6$ 时, 二维平面结构相对稳定; 但当 $n\geq 6$ 时, 三维空心笼状结构更稳定^[3]. 刘信平等研究了 ZnSe 小团簇的分子热力学性质, 结果表明: 在 298~1150 K 温度范围内, Zn 与 Se 反应的自由能值均为负, 且随着温度的升高, 自由能值负的越多^[4]. 孙美玉等人比较了 ZnSe_2 和 Zn_2Se 两种团簇, 发现 ZnSe_2 团簇更稳定; 同时分析了两种团簇的最高占据轨道与最低轨道间的能隙 (HOMO-LUMO 能隙), 得出两种团簇均具有导电性, 且 ZnSe_2 比 Zn_2Se 的导电性强^[5].

收稿日期: 2017-06-24

基金项目: 国家自然科学基金 (11247235, 11404279, 11547263, 61504118); 江苏省青蓝工程 (QLP)

作者简介: 陈红霞 (1977-), 女, 博士, 副教授, 主要从事计算材料物理的研究. E-mail: 13961948017@163.com

Wang 等人研究了中等尺寸的 ZnO 团簇的生长序. 研究表明, 笼和管结构是 ZnO 团簇的最优选的结构基序. 洋葱结构随着尺寸的增加而更加稳定^[6]. Chen 等人研究了中等尺寸的 ZnS 团簇, 得到了相似的结论. 即对于中等尺寸的团簇, 空心的笼状和管状结构能量最低. 随着团簇尺寸的增大, 洋葱结构能量越来越低^[7]. 而中等尺寸的 ZnSe 团簇的结构和物性还没有人研究过.

为了找出中等尺寸 ZnSe 团簇的结构、稳定性及电子性质, 为其进一步的应用提供必要的理论支持, 本文研究了中等尺寸的 ZnSe 团簇的结构稳定性和电子性质, 考虑了四种尺寸的 $(\text{ZnSe})_n$ ($n = 24, 28, 36, 48$) 团簇. 计算结果表明, 当尺寸较小时, 笼状和管状两种结构的能量最低; 随着尺寸的增大, WZ 体材料结构的能量最低. 笼状结构、管状结构具有相对较大的 HOMO-LUMO 能隙, 而洋葱状结构和 WZ 体材料状的结构的能隙相对较小.

2 计算方案

我们的计算采用了 DMol 软件包中密度泛函理论^[8-9], 我们选择了全电子和 DND 基矢. DIIS 方法被用来加速自旋极化自洽场收敛. 我们还采

用了热拖尾来加速这一收敛过程. 为了准确计算, 我们选择了八重计划对电荷密度和库仑势进行多极展开. 交换关联势我们选择了 GGA/PBE^[10]. 自洽场计算时, 总能量的收敛标准为 10^{-6} Ha, 力的收敛标准 $0.002 \text{ Ha}/\text{\AA}$, 位置移动收敛标准为 0.005 \AA .

对于中等尺寸 ZnSe 团簇, 我们在手工搭建和简单的化学直觉的基础上构建了一定数量的候选结构. 此外, 还从 WZ 体材料切割出一些团簇结构, 并参考了其它 II-IV 族团簇的一些低能结构, 作为团簇稳定性研究的候选结构.

PBE/DND 的准确性在前面关于团簇和纳米线的研究工作中已经得到检验^[7,11-14]. 相信我们的计算方案对描述中等尺寸 $(\text{ZnSe})_n$ 团簇的结构稳定性和电子性质是可信的.

3 结果和讨论

3.1 几何结构

3.1.1 $(\text{ZnSe})_{24}$ 团簇 图 1 和图 2 分别画出了 $(\text{ZnSe})_{24}$ 团簇最低能量结构以及几个具有代表性的亚稳结构. 括号里的数值代表它们和最低能量结构间的能量差, 数值越大, 表示它们的稳定性越低.

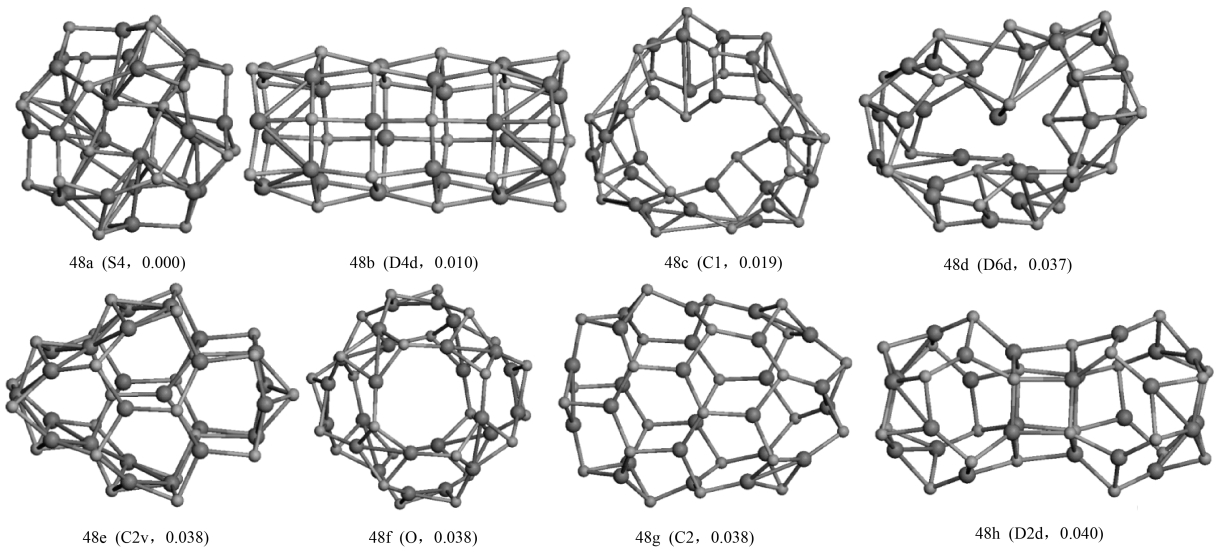


图 1 $(\text{ZnSe})_{24}$ 团簇最低能量结构以及部分低能结构: 大球代表 Zn 原子; 小球代表 Se 原子

Fig. 1 The lowest-energy structure and some low-energy structures of $(\text{ZnS})_{24}$ clusters: big ball, Zn atom; small ball, Se atom

最稳定的团簇结构 (48a, S_4) 是一个双层笼结构. 亚稳态笼结构 (48b, D_{4d}), 由 40 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环组成, 只比最稳定结构 (48a) 能量高 0.010 eV. 心形环状结构 (48c, C_1), 由 38 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环组成, 比

(48a) 能量高 0.019 eV. 结构 (48d, D_{6d}) 可视为心形笼结构, 能量比 (48a) 的高 0.037 eV. 而由 32 个 $(\text{ZnSe})_2$ 和 8 个 $(\text{ZnSe})_3$ 组成 WZ 体材料结构 (48e, C_{2v}) 比 (48a) 能量高 0.037 eV. (48f, O) 为

心笼结构,它包含 8 个 $(\text{ZnSe})_4$ 环, 8 个 $(\text{ZnSe})_3$ 环和 8 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环, 它的能量比最低能量结构(48a)高 0.038 eV.

比较图 1 的团簇结构, 我们发现 $(\text{ZnSe})_3$ 和 $(\text{ZnSe})_4$ 环越少, 结构相对就会越稳定. 说明 $(\text{ZnSe})_3$ 环和 $(\text{ZnSe})_4$ 环的存在会使体系能量升

高. 亚稳态结构(48g, C_2)比(48a)能量高 0.038 eV. (48h, D_{2d})构型有一个双笼式结构, 即 2 个由 6 个 $(\text{ZnSe})_3$ 和 $(\text{ZnSe})_2$ 组成的空心笼由 5 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环构成的圆环相连, 比(48a)能量高 0.040 eV.

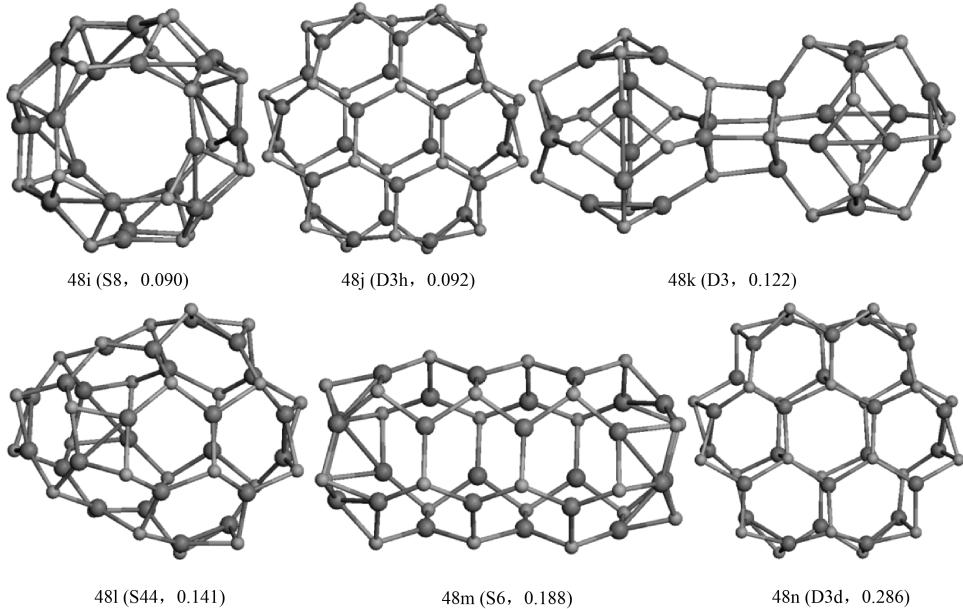


图 2 $(\text{ZnSe})_{24}$ 团簇高能结构: 大球代表 Zn 原子; 小球代表 Se 原子

Fig. 2 The high-energy structures of $(\text{ZnS})_{24}$ clusters; big ball, Zn atom; small ball, Se atom

图 2 中的团簇结构的能量相对较高, 表明它们的结构稳定性相对较低. 空心笼结构(48i, S_8)比最低能量结构(48a)高出了 0.090 eV. 而对于 ZnO 团簇, 这个扶手椅管是能量最低的结构^[6]. (48j, D_{3h})可以看成空心笼结构, 它的形状较为规则, 而能量则高了 0.092 eV. 和(48h)较为相似的(48k, D_3)也是一个双笼结构, 它通过两个由 8 个 $(\text{ZnSe})_3$ 环和 5 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环组成的空心笼相连, 能量则比最稳定结构(48a)高出了 0.122 eV. 同样的空心笼结构(48l, S_4), 比(48a)高 0.141 eV 能量. (48m, S_6)可以看成扶手椅形管结构, 能量高出了 0.188 eV. 而对于 ZnS 团簇, 这个扶手椅管是能量最低的结构^[7]. $(\text{ZnSe})_{24}$ 团簇中能量最高的(48n, D_{3d})由 14 个 $(\text{ZnSe})_3$ 组成, 属于 WZ 体材料碎块结构.

3.1.2 $(\text{ZnSe})_{28}$ 团簇 图 3 画出了 $(\text{ZnSe})_{28}$ 团簇最低能量结构以及几个具有代表性的亚稳结构.

最稳定的双层笼结构(56a, C_1)由 5 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环和 22 个 $(\text{ZnSe})_3$ 环组成. 亚稳态结构(56b, D_2)

包括 6 个 $(\text{ZnSe})_4$ 环, 8 个 $(\text{ZnSe})_3$ 和 20 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环, 只比(56a)能量高 0.016 eV. 空心笼结构(56c, T)包含 6 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环和 22 个 $(\text{ZnSe})_3$ 环, 使得它能量升高了 0.024 eV. 而对于 ZnO 和 ZnS 团簇, 这个空心笼团簇是它们能量最低的结构^[6-7]. 三笼结构(56d, C_1)比(56a)能量高 0.028 eV. 空心笼结构(56e, C_1)由于 $(\text{ZnSe})_3$ 的存在较多, 使得能量比最低的高了 0.063 eV. WZ 体材料(56f, D_2)是由 2 个 $(\text{ZnSe})_3$ 和 28 个 $(\text{ZnSe})_2$ 组成, 能量高了 0.069 eV. 空心笼结构(56g, C_{3v})的能量比(56a)高出了 0.074 eV. 扶手椅形管(56h, C_{4h})多了 2 个 $(\text{ZnSe})_4$ 环, 使得它的能量比(56a)高了 0.096 eV. 而能量最高的环状结构(56i, C_1)由 11 个 $(\text{ZnSe})_2$ 和 5 个 $(\text{ZnSe})_4$ 相连成环状, 它比最稳定结构能量高出了 0.411 eV.

3.1.3 $(\text{ZnSe})_{36}$ 团簇 图 4 和图 5 画出了 $(\text{ZnS})_{36}$ 团簇最低能量结构以及几个具有代表性的亚稳结构.

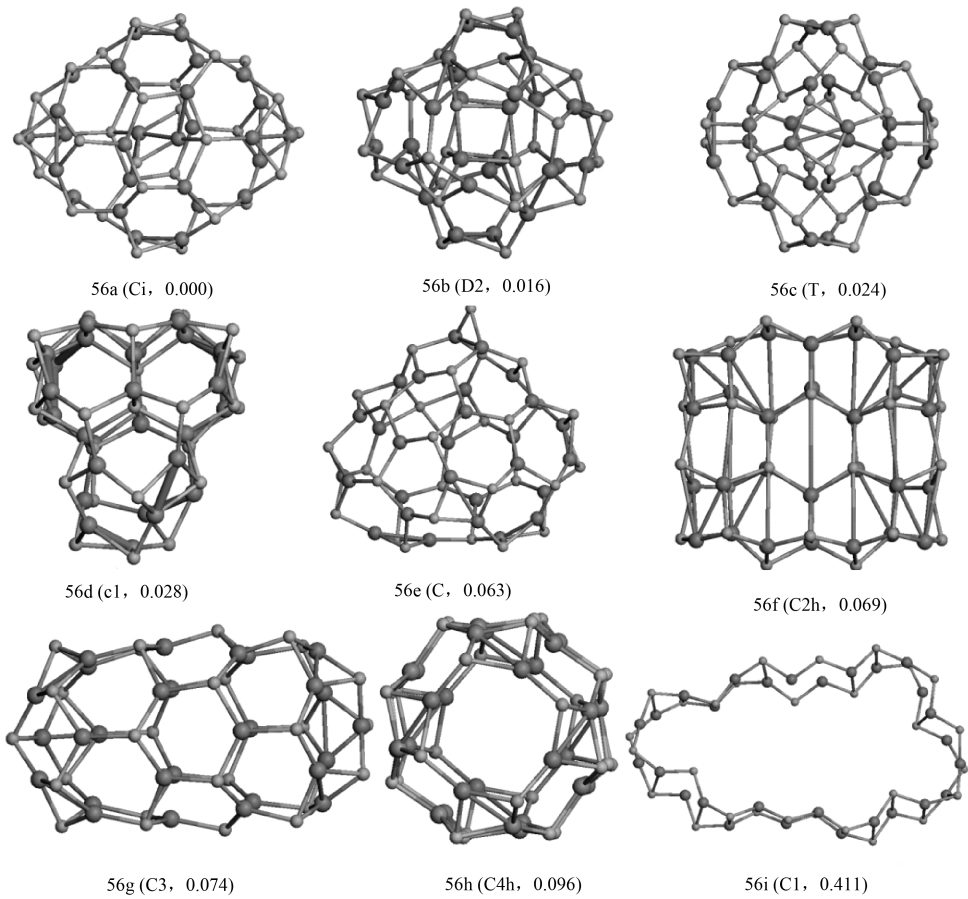


图 3 $(\text{ZnSe})_{28}$ 团簇最低能量结构以及亚稳结构: 大球代表 Zn 原子; 小球代表 Se 原子
 Fig. 3 The lowest-energy structure and metastable structures of $(\text{ZnS})_{28}$ clusters: big ball, Zn atom; small ball, Se atom

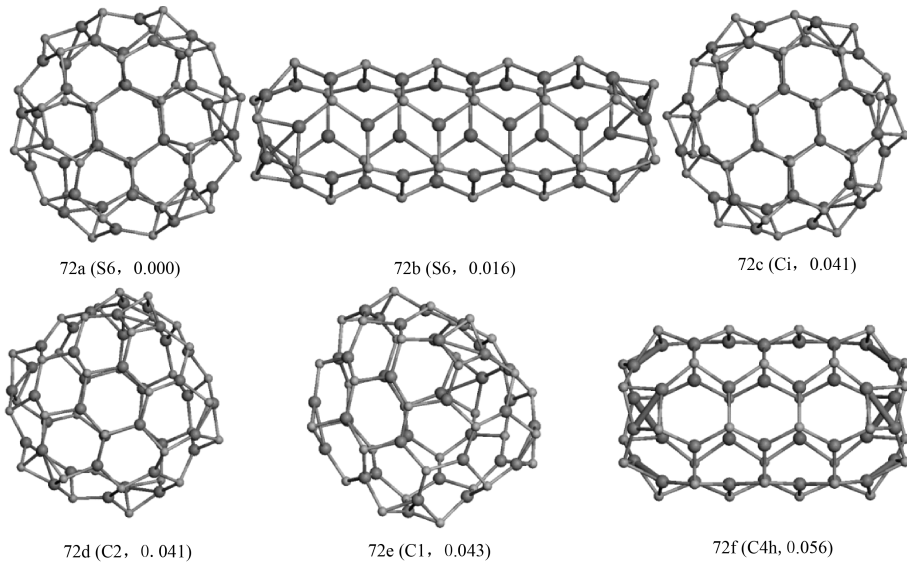


图 4 $(\text{ZnSe})_{36}$ 团簇最低能量结构以及部分低能结构: 大球代表 Zn 原子; 小球代表 Se 原子
 Fig. 4 The lowest-energy structure and some low-energy structures of $(\text{ZnS})_{36}$ clusters: big ball, Zn atom; small ball, Se atom

对于 $(\text{ZnSe})_{36}$, 计算结果表明, 空心笼 (72a, S_6) 是最低能量结构. 和 ZnS 团簇的结果相同^[7].

(72b, S_6) 可以被视为一个两端封闭的纳米管, 具有 6 个 $(\text{ZnSe})_2$ 和 30 个 $(\text{ZnSe})_3$. 它只比 (72a) 能量

高 0.016 eV. WZ 体材料构(72c, C_i)和(72d, C_2)只比(72a)高 0.041 eV. 空心笼结构(72e, C_1)比(72a)能量高 0.043 eV. 管状结构(72f, C_{4h})含有 32 个 $(ZnSe)_3$ 和 8 个 $(ZnSe)_2$, 能量高了 0.056 eV. 而对于 ZnO 团簇, 这个管状结构是能量最低的结构^[6].

从图 5 可以看出, 锥形笼结构(72g, T_h)的能量比(72a)高 0.118 eV. WZ 体材料碎块(72h,

D_{3h})能量高了 0.136 eV. 扶手椅管结构(72i, S_{12})由 24 个 $(ZnSe)_3$ 环和 8 个 $(ZnSe)_2$ 环组成, 能量较高, 比最低的(72a)高了 0.155 eV. 而在上述几个团簇中, 能量最高的(72j)和(72k), 则分别比最稳定结构的能量高出了 0.179 和 0.225 eV.

3.1.4 $(ZnSe)_{48}$ 团簇 图 6 和图 7 画出了 $(ZnSe)_{48}$ 团簇最低能量结构以及几个具有代表性的亚稳结构.

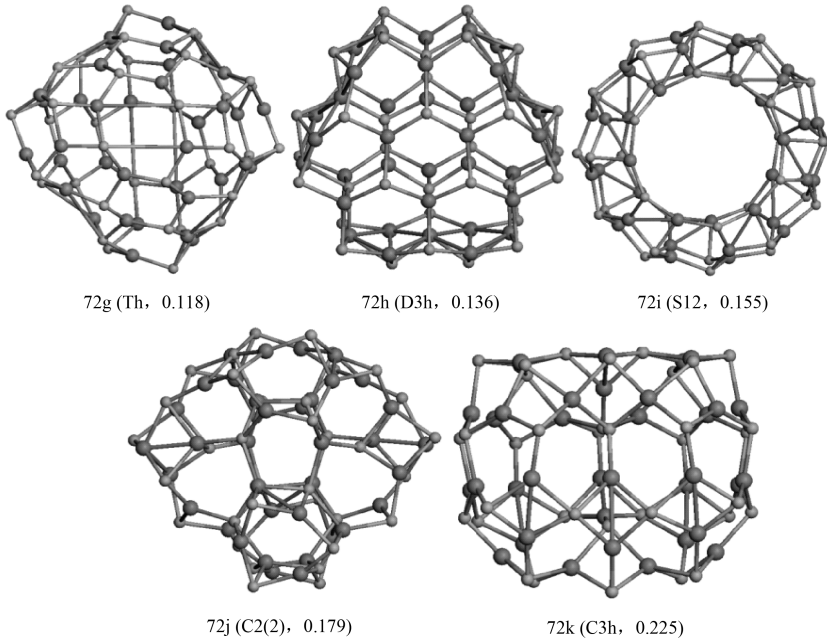


图 5 $(ZnSe)_{36}$ 团簇高能结构: 大球代表 Zn 原子; 小球代表 Se 原子

Fig. 5 The high-energy structures of $(ZnS)_{36}$ clusters; big ball, Zn atom; small ball, Se atom

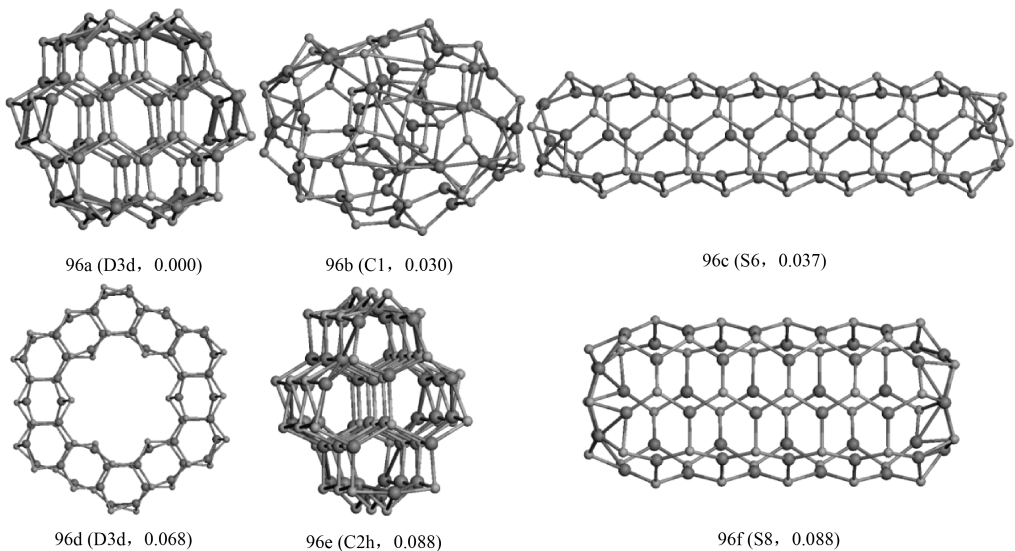


图 6 $(ZnSe)_{48}$ 团簇最低能量结构以及部分低能结构: 大球代表 Zn 原子; 小球代表 Se 原子

Fig. 6 The lowest-energy structure and some low-energy structures of $(ZnS)_{48}$ clusters; big ball, Zn atom; small ball, Se atom

对于 $(\text{ZnSe})_{48}$ 团簇, 我们的计算表明, WZ 体材料碎块 (96a, D_{3d}) 是最稳定的结构. 洋葱笼结构 (96b, C_1) 只比 (96a) 高 0.030 eV. 扶手椅形管结构 (96c, S_8) 含有 6 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环和 42 个 $(\text{ZnSe})_3$ 环, 能量比最稳定结构 (96a) 高 0.037 eV. 而对于 ZnS 团簇, 这个管状结构是能量最低的结构^[7]. 而其它 WZ 体材料碎块如 (96d, D_{3d})、(96e, C_{2h}) 的能量分

别比 (96a) 高了 0.068 和 0.087 eV. (96f, S_8) 同样可视为扶手椅形管, 区别是 (96c) 两边为六边形, 而 (96f) 两边为八边形, 但能量则高了 0.088 eV. 四笼结构 (96g, C_{4h}) 由 4 个由 8 个 $(\text{ZnSe})_3$ 和 4 个 $(\text{ZnSe})_2$ 组成的笼形结构两两相连, 能量比最稳定结构高了 0.093 eV. 以上是 $(\text{ZnSe})_{48}$ 团簇中能量比较低的.

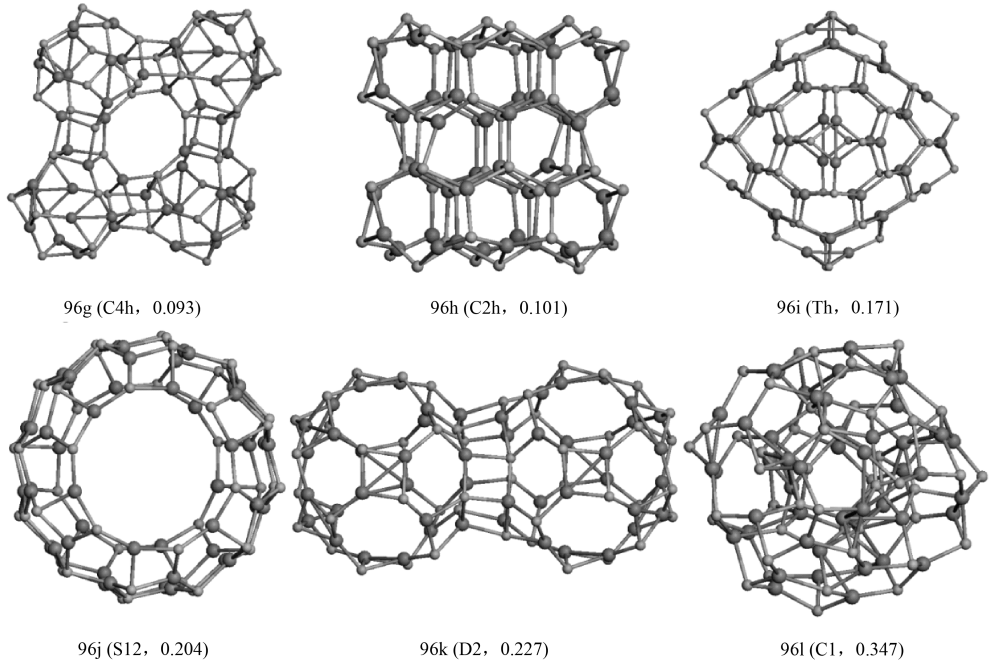


图 7 $(\text{ZnSe})_{48}$ 团簇高能结构: 大球代表 Zn 原子; 小球代表 Se 原子

Fig. 7 The high-energy structures of $(\text{ZnS})_{48}$ clusters: big ball, Zn atom; small ball, Se atom

图 7 是能量相对较高的几个结构. 如图, 四管相连的结构 (96h, C_{2h}) 比 (96a) 高 0.101 eV. 而 (96i, T_h) 和 (96j, S_{12}) 皆可视为空心笼结构, 它们的能量比最低能量 (96a) 分别高 0.170 和 0.204 eV. 而对于 ZnO 团簇, 管状结构 (96i, T_h) 是能量最低的结构^[6]. 双笼结构 (96k, D_2) 由 2 个包含 12 个 $(\text{ZnSe})_2$ 环和 12 个 $(\text{ZnSe})_3$ 环相连, 能量比 (96a) 高 0.227 eV. 能量最高的为 (96l, C_1), 可视为洋葱结构, 它的能量比

最稳定结构 (96a) 高出了 0.347 eV.

3.2 团簇的电子性质

为了分析比较团簇的稳定性, 我们计算了团簇的形成能 $E_f = -E_n/n + E_{\text{Zn}} + E_{\text{Se}}$, 其中 E_n 是团簇总能量, n 是 Zn 和 Se 原子数量. E_{Zn} 和 E_{Se} 是孤立 Zn 和 Se 原子能量. 形成能越大, 表明体系越稳定. 计算结果列在表 1 中, 团簇构型作为参考也列在其中.

表 1 ZnSe 团簇的构型、形成能 E_f (eV) 与 HOMO-LUMO 能隙 Gap (eV)

Tab. 1 Configurations, formation energies (eV), and HOMO-LUMO gaps (eV) of ZnSe clusters

Cluster	Configuration	E_f	Gap	Cluster	Configuration	E_f	Gap
48a	双层笼	5.824	2.915	72a	空心笼	5.845	2.873
48b	扶手椅形管	5.813	3.004	72b	扶手椅形管	5.833	2.899
48c	心形环	5.803	2.863	72c	WZ 体材料	5.814	2.767
48d	心形笼	5.782	2.966	72d	WZ 体材料	5.814	2.772
48e	WZ 体材料	5.781	2.556	72e	空心笼	5.812	2.766
48f	空心笼	5.781	2.999	72f	圆形管	5.802	2.910
48g	锯齿笼	5.780	2.798	72g	锥形笼	5.756	2.879
48h	双笼	5.778	2.696	72h	WZ 体材料	5.742	2.176

(续表)

Cluster	Configuration	E_f	Gap	Cluster	Configuration	E_f	Gap
48i	空心笼	5.772	2.587	72i	扶手椅形管	5.728	2.858
48j	空心笼	5.719	3.096	72j	空心笼	5.710	2.291
48k	双笼	5.686	1.905	72k	空心笼	5.675	2.126
48l	空心笼	5.664	1.184	96a	WZ 体材料	5.863	2.727
48m	扶手椅形管	5.611	2.563	96b	洋葱结构	5.847	2.449
48n	WZ 体材料	5.500	1.405	96c	扶手椅形管	5.842	2.798
56a	双层笼	5.813	2.882	96d	WZ 体材料	5.825	2.743
56b	双层笼	5.798	2.938	96e	WZ 体材料	5.814	1.411
56c	空心笼	5.789	2.963	96f	扶手椅形管	5.814	2.867
56d	三笼	5.786	2.567	96g	四笼	5.811	2.763
56e	空心笼	5.752	2.163	96h	WZ 体材料	5.806	1.326
56f	WZ 体材料	5.747	1.094	96i	空心笼	5.767	2.752
56g	空心笼	5.742	2.532	96j	空心笼	5.748	2.811
56h	扶手椅形管	5.720	1.667	96k	双笼	5.735	2.808
56i	环形	5.414	2.768	96l	洋葱结构	5.667	2.195

我们同时也计算了 ZnSe 团簇的 HOMO-LUMO 间隙, 结果也列在表 1 中. 通常来说, 具有较大 HOMO-LUMO 能隙的团簇相对更稳定. 由表 1 可以发现, 笼状、管状结构有相对较大的 HOMO-LUMO 能隙, 说明它们稳定性相对较高. 而洋葱状结构和 WZ 体材料结构能隙相对较小, 与 ZnO 和 ZnS 的研究结果类似^[6-7].

4 结 论

本文主要研究了中等尺寸 ZnSe 团簇结构稳定性和电子性质. 通过手工搭建和从体材料中切割得到团簇构型, 并参考了其它 II-IV 族团簇的某些低能结构, 使用 DMol 软件包进行结构优化和物理性质的计算. 计算结果表明, 对于中等尺寸的团簇, 笼状和管状团簇构型能量较低; 随着团簇尺寸的增大, WZ 体材料能量越来越低. 笼、管结构具有相对较大的 HOMO-LUMO 能隙. 而洋葱构型和 WZ 体材料结构, 它们的能隙相对较小. 相信我们对洋葱结构和 WZ 体材料结构的理论预测会激发对 ZnSe 纳米结构的实验进一步的探索.

参考文献:

- [1] Prete P, Lovergine A, Petroni S, *et al.* Functional validation of novel Se and S alkyl precursors for the low temperature pyrolytic MOVPE growth of ZnSe, ZnS and ZnSSe [J]. *Mater Chem Phys*, 2000, 66: 253.
- [2] 季正华. ZnSe 电子结构与性质的第一性原理研究 [D]. 扬州大学, 2009.
- [3] Matxain J M, Mercero J M, Fowler J E, *et al.* Small clusters of group-(II-IV) materials; Zn_nX_n , $X=Se, Te$,

- $i=1-9$ [J]. *Phys Rev A*, 2001, 64: 053201.
- [4] 刘信平, 张弛, 冉鸣. (ZnSe) $_n$ ($n=1, 2$) 团簇结构及 ZnSe 分子热力学性质的理论计算 [J]. *原子与分子物理学报*, 2007, 24: 799.
- [5] 孙美玉, 王小梅, 王守坤. ZnSe $_2$ 和 Zn $_2$ Se 团簇几何结构、稳定性及电子结构特性的研究 [J]. *德州学院学报*, 2008, 24: 39.
- [6] Wang B L, Wang X Q, Chen G B, *et al.* Cage and tube structures of medium-sized zinc oxide clusters (ZnO) $_n$ ($n=24, 28, 36$, and 48) [J]. *J Chem Phys*, 2008, 128: 144.
- [7] Chen H X, Wang B L. Structure and stability of medium-sized ZnS clusters [J]. *Chin J Comput Phys*, 2012, 29: 601.
- [8] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508.
- [9] Delley B. From molecules to solids with the DMol 3 approach [J]. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756.
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [11] 周殿凤, 陈红霞, 庄国策. C 掺杂 ZnS 纳米线电子性质和磁性 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 1307.
- [12] Chen H X. Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnTe cluster [J]. *J At Mol Phys*, 2014, 31: 909.
- [13] Xie J M, Chen H X. Research on physical properties of transition metal doped ZnO cluster [J]. *J At Mol Phys*, 2014, 31: 734.
- [14] 谢建民, 陈红霞. 钒掺杂硫化锌团簇稳定性和磁性研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2017, 33: 627.