文章编号：1000-5773(2006)03-0291-05

锗 R8 相结构的压力效应及电子性质*

吕梦雅[1,2]，陈洲文[1]，王文魁[1]，刘日平[1]

(1. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学重点实验室，河北秦皇岛 066004；
2. 燕山大学信息科学与工程学院，河北秦皇岛 066004)

摘要：使用第一性原理方法研究了锗 R8 相在压力下的电子结构。计算基于平面波基组，使用模守恒赝势和局域密度近似。对锗 R8 相结构参数的压力依赖性也进行了研究，包括晶格常数、伞状角、原子位置参数随压力的变化情况。计算得到的 R8 相的能带结构表明，锗 R8 相属于半金属相。对总的态密度和分波态密度进行了分析，并考虑了轨道分布情况，态密度呈现出带边的锐化。同时得到锗 R8 相的两种不同键的键长随压力的变化情况，并分析了这种变化的起因。

关键词：R8 相；第一性原理方法；电子结构

中图分类号：O521.2；O471.5 **文献标识码**：A

1 引 言

半导体硅和锗一直是人们研究的热点，压力对硅和锗相变的影响一直是研究人员所关注的。硅和锗在通常情况下是金刚石结构的间接带隙半导体，在高压下的性质很相似，已经有许多理论和实验研究过硅和锗在高压下的一系列相变序列：cd→β-Sn→Imma→sh→Cmca→hcp，在硅中进一步加压还会出现 hcp 结构向 fcc 结构的相变，这些高压相的配位数随着压力的增加而单调增加。总体上计算的相共存压力和相变体积与实验值符合得很好[1]。相对而言，室温下硅和锗的高压相在卸压条件下并不会形成金刚石相，而是转变为其它一些致密的四角亚稳相，例如：10 GPa 时，硅 β-Sn 相在缓慢卸压过程中会首先转变为伞状的 R8 相；随后在大约 2 GPa 时转变为 Bc8 相，且该相变是完全可逆的；在常压下，Bc8 相仍然以亚稳相存在。对于锗，β-Sn 相在缓慢卸压过程中会转化为四角 St12 相，该相在常压下可以亚稳相存在，而在快速卸压条件下会转化为 Bc8 相，该相存在的时间很短[2-3]。实际上，硅 R8 相发现的时间比较晚，已经有实验和理论方面的研究[4-5]。对于锗 R8 相已有理论计算表明，其能量比 St12 相略高，尽管如此，在实验上并未发现锗 R8 相[1,3]，由于锗有 3d 电子和比硅更大的原子半径，所以有可能具有与硅 R8 相不同的性质。到目前为止，据我们所知，仍缺少关于锗 R8 相的电子性质及压力效应的理论研究。本工作使用密度泛函理论，研究了锗 R8 相的电子属性和结构在压力下的演化过程。有人指出，在 R8 相中存在的五元环可能会影响该相的电子性质[4]，本研究将有助于人们更好地了解锗 R8 相的一些特殊性质，也可以作为今后实验研究工作的理论参考依据，对今后的实验研究工作起到借鉴参照的作用。

2 计算方法

密度泛函计算使用平面波赝势程序 CASTEP[6]，电子与离子的相互作用使用模守恒赝势，电子和电子的相互作用使用 Perdew 和 Zunger 等人参数化的局域密度近似(LDA)[7]，锗的 4d 电子被作为核

* **收稿日期**：2005-6-30；**修回日期**：2005-10-22

基金项目：国家杰出青年科学基金(50325103)

作者简介：吕梦雅(1965—)，女，博士研究生，副教授，主要研究方向为计算机模拟和系统仿真. E-mail：xjlmy@ysu.edu.cn

通讯作者：刘日平，男，博士，教授，主要研究方向为高压相变，大块非晶、空间材料. E-mail：riping@ysu.edu.cn

电子处理。晶格常数及独立的离子位置在指定对称性下进行优化计算。平面波截止能量为 500 eV，布里渊区取样使用 8×8×8 的 Monkhorst-Pack 格子，在该设置下，结构总能量收敛到小于单原子 0.001 eV。为了考虑压力效应，我们研究了压力范围为 0～15 GPa 下锗 R8 相的几何结构的变化，压力步长值为 1 GPa，使用恒压方法优化该结构的相关参数。

3 R8 相的几何结构属性

R8 相是由 bcc 晶胞轻微扭曲得到的伞状单元，两个不同类型的键标为 A 和 B，第二最近邻原子间距标为 C，锗的 R8 结构空间群与硅的 R8 相一样，都为 R-3(148)[5]，其结构显示在图 1 中。R8 结构原胞含有 8 个原子，有 2 个不等同的原子位置：2(c)位置(x，y，z)；6(f)位置(u，u，u)，因此由 4 个独立参数构成四元组(x，y，z，u)来表示。另外还有 2 个独立的晶胞参数：伞状格子基矢量之间的夹角 α 和晶格常数 a。零压力下，优化结构中 α=110.158°，该格子非常接近于硅 Bc8 结构的 bcc 格子(α=109.47°)，a=0.579 2 nm，原子的分数坐标为：2(c)位置(x=0.531，y=0.031，z=0.222)；6(f)位置(u=0.225)。

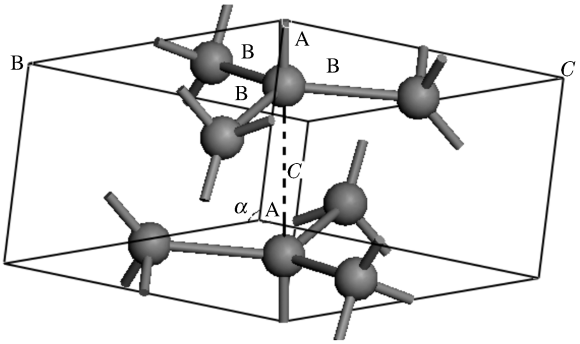


图 1 锗 R8 相的球棍模型

Fig. 1 Ball and stick model for R8 phase of Ge

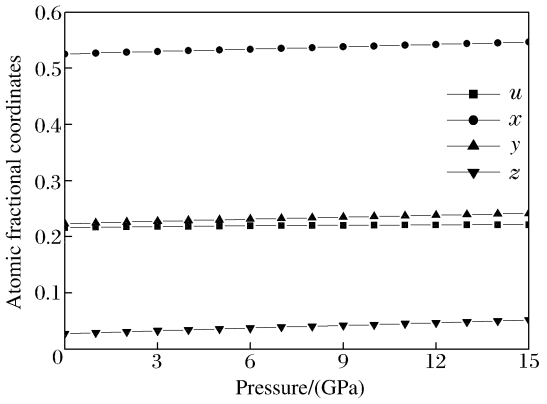


图 2 锗 R8 结构中 2(c)和 6(f)位置分数坐标(x，y，z)及(u，u，u)随压力变化的函数曲线

Fig. 2 Atomic fractional coordinates (x，y，z) and (u，u，u) for 2(c) and 6(f) positions in Ge R8 structure as a function of pressure

在模拟计算中，考虑了在施加外压条件下锗 R8 相的结构变化，即压力依赖性。图 2 显示了计算所得锗 R8 结构内部参数(x，y，z，u) 随压力变化的函数曲线。在压力升高时，4 个内部参数都随压力的增加而增大；相对而言，参数 y 和 u 变化的幅度较小，因此曲线比较平缓。

为了更好地理解锗 R8 相在压缩下的行为，在图 3 中给出了锗 R8 结构两种不同键长作为压力的函数曲线，在图 4 中给出了伞状角随压力的变化。从图 3 中可以看出，B 键键长随压力的增大下降很快，而 A 键键长随压力的变化却有所不同：在加压条件下，当压力低于 8 GPa 时，该键键长变化很小，在这个压力区域，体积的缩小主要是由第二最近邻原子距离的减小而引起的(2(c) 位置原子之间的距离)；压力再增加时，A键键长开始以较快的速度减

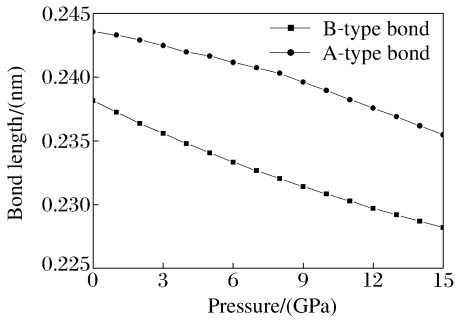


图 3 锗 R8 相的键长作为压力的函数

Fig. 3 The bond lengths of Ge R8 phase as a function of pressure

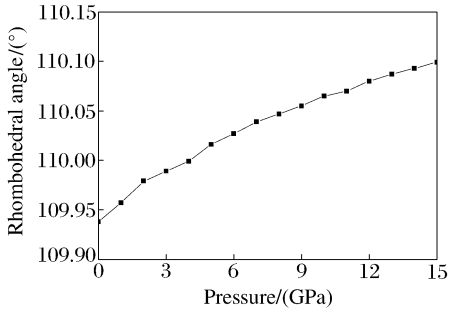


图 4 伞状角 α 随压力的变化曲线

Fig. 4 Variation curve of rhombohedral angle α with pressure

小,因而在8 GPa处有一拐点,两侧的斜率有所不同,这可能与β-Sn 结构在卸压过程中至 R8 结构的相变相关,图 5 中给出的锗 R8 相和 β-Sn 相的相对稳定性随压力的变化关系也证实了这一点。从 0～8 GPa,A 键键长减小了 0.003 nm,B 键键长减小了 0.006 nm,C 值减小了 0.014 nm。图 4 中,伞状角随压力的增加逐渐张开,由于 C 值的变化较大,伞状角的增大也与 2(c) 位置原子之间的距离 C(即第二最近邻原子距离)随压力减小的情况相符,因为从图 1 可以看出,在忽略 A 键和 B 键键长变化的情况下,伞状角的大小变化与 C 值成反比。

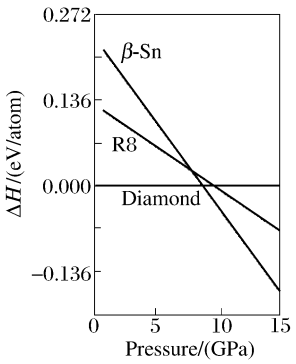


图 5　锗 R8 相和 β-Sn 相的焓差随压力的变化曲线
(以金刚石相作为基准)

Fig. 5　Enthalpy difference of Ge R8 and β-Sn phases as a function of pressure
(Given with respect to the diamond phase)

4　R8 相的电子结构属性

图 6 中显示出锗 R8 相在零压力下的能带结构。可以看出,锗 R8 相是一个半金属,这一特性即使在高压下也无明显变化,在 Z 点和 L 点存在部分的间接带重叠,导带和价带重叠的宽度约为 0.7 eV。另外一个重要的特征是在 Z 点附近,价带顶部的三重对称性分裂为一个双重的和一个单重的能级。

在图 7 中示出了零压力下锗 R8 相的总态密度图,最重要的特征是类似于无定型 Si 中的带边的锐化,该特征可能是由于 R8 结构中的五元环所引起的,这一点与假设的四角成键的 Si 的 St12 相的模型计算相似[8]。

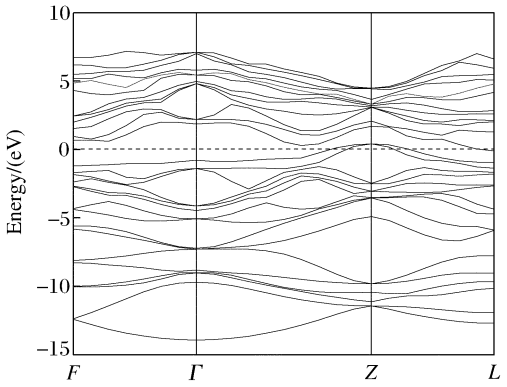


图 6　锗 R8 相在零压力下的能带结构

Fig. 6　The band structure of Ge R8 phase under zero pressure

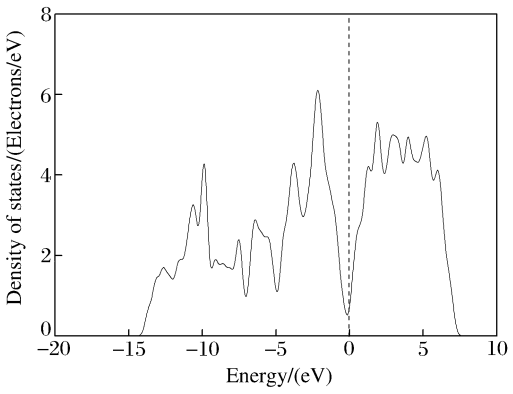


图 7　锗 R8 相在零压力下的总态密度图

Fig. 7　The total density of states for Ge R8 phase under zero pressure

为了更好地理解锗 R8 相的态密度的特征,在图 8 和图 9 中示出了 6(f)和 2(c)原子的局部和角动量投影态密度图。从图中可以看出,从−12 eV 到−9 eV 的电荷密度更加局域于 2(c)原子的附近,而在该处锗原子间键合状态由 s 轨道构成。该区域当中 2(c)的峰值比 6(f)位置更强,主要呈现 s 轨道特征。相反,从−6 eV 到 0 eV 的能量范围,p 轨道特征占主导地位,且主要在 2(c)原子之间分布。而在−2.5 eV左右的峰值归因于 R8 相当中类纤锌矿的四面体单元,因为 R8 相是由 Bc8 键的重组过程所得到的,R8 相保留了 Bc8 结构的类纤锌矿的四面体单元。实际上,带边的锐化并不明确地与五元环相联系。尽管如此,2(c)原子的局部态密度要比 6(f)位置的原子更强,而同时经过 2(c)位置的五元环的数目是 6(f)位置的 2 倍。因此,为了更好地解释带边的锐化,考察理想的四面体角的扭曲(由此导致价带顶部高能 p 能级和价带底部低能 s 能级),也许更具有指导意义。

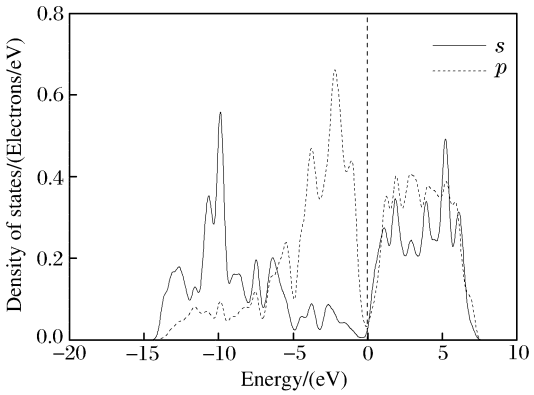


图 8 锗 R8 相 6(*f*)位置的投影态密度图

Fig. 8 The projected density of states for 6(*f*) position in Ge R8 phase

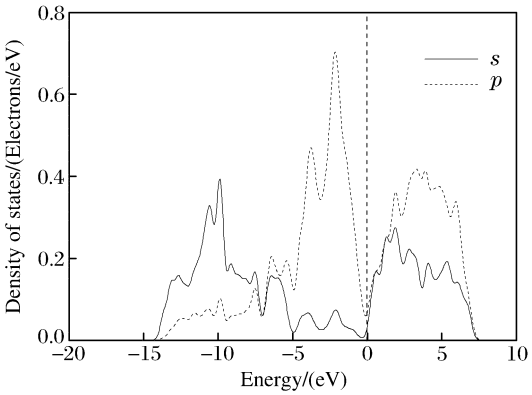


图 9 锗 R8 相 2(*c*)位置的投影态密度图

Fig. 9 The projected density of states for 2(*c*) position in Ge R8 phase

5 结 论

使用第一性原理方法研究了假设的锗 R8 相的电子结构以及压力对其几何结构的影响。LDA 能带结构表明,该相属于半金属,在 *Z* 点附近存在一定程度的能带重叠,重叠宽度约为 0.7 eV。与无定型硅的情形类似,R8 锗的态密度呈现出带边的锐化,且带边附近的电子态主要由 *p* 轨道构成。

References:

[1] Mujica A, Rubio A, Nuñoz A, et al. High-Pressure Phases of Group-Ⅳ, Ⅲ-Ⅴ, and Ⅱ-Ⅵ Compounds [J]. Rev Mod Phys, 2003, 75: 863-912.

[2] Mujica A, Needs R J. First-Principles Calculations of the Structural Properties, Stability, and Band Structure of Complex Tetrahedral Phases of Germanium: ST12 and BC8 [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 17010-17016.

[3] Needs R J, Mujica A. First-Principles Pseudopotential Study of the Structural Phases of Silicon [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 9652-9660.

[4] Crain J, Ackland G J, Maclean J R, et al. Reversible Pressure-Induced Structural Transitions between Metastable Phases of Silicon [J]. Phys Rev B, 1994, 50: 13043-13046.

[5] Piltz R O, Maclean J R, Clark S J, et al. Structure and Properties of Silicon Ⅻ: A Complex Tetrahedrally Bonded Phase [J]. Phys Rev B, 1995, 52: 4072-4085.

[6] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code [J]. J Phys Cond Matt, 2002, 14: 2717-2743.

[7] Perdew J P, Zunger A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems [J]. Phys Rev B, 1981, 23: 5048-5079.

[8] Crain J, Clark S J, Ackland G J, et al. Theoretical Study of High-Density Phases of Covalent Semiconductors I *Ab Initio* Treatment [J]. Phys Rev B, 1994, 49: 5329-5340.

Pressure Effect on Geometric Structure of Ge R8 Phase and Its Electronic Properties

LÜ Meng-Ya[1,2], CHEN Zhou-Wen[1], WANG Wen-Kui[1], LIU Ri-Ping[1]

(1. *Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*;
2. *College of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*)

Abstract: The electronic structure of Ge R8 phase has been investigated by first-principles method based on plane-wave basis, using norm-conserving pseudopotential and local density approximation. The dependence of structural parameters including lattice constants, rhombohedral angle, and atomic coordinates on pressure was also studied. The computed energy band-structure indicates that Ge R8 phase is a semimetal. Analysis of the total density of states and partial density of states shows a sharpening of valence-band edge, and the distribution of orbits was considered. At the same time, the variation of two different bond lengths was given along pressure which decreases with the increase of pressure; the underlying mechanism is also discussed.

Key words: R8 phase; first-principles method; electronic structure